

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
INDUSTRIAL Y DEL MEDIO AMBIENTE**

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

**"Optimización De La Distribución De
Catalizadores En Hidrotratamiento De
Destilados Medios"**

Por:

ELISA MARISOL VERRUSCHI PIGLIACAMPO

Ingeniero Químico
Departamento de Ingeniería Química
Instituto Universitario Politécnico
Venezuela

Directores de Tesis:

D. Francisco Javier Quintana Martín

Dr. Ingeniero Industrial
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
Universidad Politécnica de Madrid

D. Carlos Gustavo Dassori

Dr. en Tecnología Química
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Nacional del Litoral
Argentina

2008

RESUMEN

Con el enfoque creciente para reducir el contenido de sulfurados y aromáticos en los combustibles, el proceso de hidrotratamiento de destilados medios se hace cada día más importante en las refinerías. Existen diferentes tecnologías para la remoción de sulfurados y aromáticos, y una de las más usadas es el proceso donde se le agrega hidrógeno al combustible para su remoción. Estas tendencias son: la mejora de la actividad del catalizador, a través de la formulación de nuevos catalizadores; adaptación de la reacción y de las condiciones del proceso; diseño de nuevas configuraciones de reactores y desarrollo de nuevos procesos.

En la parte de diseño de configuraciones de reactores nuevos, se tiene diferentes propuestas para el diseño de nuevos reactores industriales. Una de estas propuestas es colocar en un único reactor, diferentes tipos de catalizadores, el cual puede ser operado en flujo en equicorriente y en flujo en contra-corriente.

En función de lo antes expuesto, el objetivo principal del presente trabajo fue desarrollar una metodología que permita obtener una propuesta de la mejor configuración de lechos catalíticos con dos tipos de catalizadores diferentes para un reactor de hidrodesulfuración de gasóleo, a través de la propuesta de un modelo que permita obtener la mejor distribución de dos tipos de lechos catalíticos el reactor, tal que estudie la existencia o no y la selección de un tipo de catalizador, y genere como resultado la mejor combinación de catalizadores en el reactor y el tamaño del equipo, minimizando el costo total anual.

La metodología general propuesta consta de diferentes etapas. La primera fue el desarrollo de un modelo de simulación detallado para un reactor del proceso de hidrotratamiento de gasóleo con reacciones químicas en las fases líquida y gaseosa, considerando el efecto de la transferencia de masa gas-líquido, la eficiencia de mojado y un factor de efectividad global en el sistema. Luego se evaluó los coeficientes de las velocidades de reacción en base a datos experimentales modificando los que aparecen en la bibliografía, y se simplificó el modelo sin detrimento de la bondad de los resultados. El modelo anterior permite obtener los datos de entrada al modelo de optimización de la red de reactores. Como paso previo al modelo de optimización estocástica se desarrolló un modelo de optimización determinista y finalmente se desarrolló el modelo de optimización bajo incertidumbre basado en programación matemática estocástica no lineal entera mixta, el cual proporciona el mejor diseño del reactor, tipos de catalizadores incluidos, de manera que minimice el consumo de hidrógeno, los costos del catalizador y maximice el tiempo de vida del catalizador.

Entre los resultados obtenidos se tiene que se desarrolló el modelo matemático detallado del reactor de hidrotratamiento de destilados medios, el cual, se representó a través de un modelo pseudohomogéneo, que es la característica de los modelos que incorporan el factor de efectividad global.

El sistema reactivo estudiado fue la reacción de eliminación del sulfurados en compuestos aromáticos y las reacciones de hidrogenación de los compuestos diaromáticos y monoaromáticos a naftenos. Se realizó una simulación isotérmica y adiabática a nivel de planta piloto y una a nivel de planta comercial. Los datos utilizados pertenecen a un experimento a nivel de planta piloto y fueron escalados a nivel de planta comercial. La simulación a nivel de planta piloto se realizó considerando el uso de inertes no porosos, para así lograr un comportamiento similar al de la planta comercial, con respecto a mojado pobre, efecto de pared, retro mezclado de líquido, efectos de transferencia de masa y efectos de la temperatura. En esta etapa se determinó, la composición de la corriente de salida y las velocidades de operación del reactor. Asumiendo que se mantiene la velocidad espacial igual para cada nivel, se realizó el escalamiento a nivel comercial, lo que permitió obtener las nuevas velocidades de operación del reactor. Los datos obtenidos en la simulación en escala de planta comercial, fueron utilizados como datos de entrada a los modelos de optimización determinista y la optimización estocástica.

Adicionalmente, se desarrolló la optimización determinista y estocástica del reactor, donde se propuso una metodología para desarrollar optimización no lineal en el reactor de hidrotratamiento de gasóleo con el objetivo de proponer el diseño óptimo para la síntesis de un reactor de hidrotratamiento de gasóleo indicando la distribución del tipo de catalizador, longitud y diámetro del lecho catalítico y conversión de los reactivos, mediante el uso de la química básica a través de propuesta de las reacciones que ocurren en el sistema en función del tipo de catalizador. Se trabajó con dos casos de operación, para obtener el diseño conceptual del reactor en cada uno de los casos y poder establecer así, las tendencias de los resultados obtenidos. La condición de operación que se varió fue el flujo de alimentación del gasóleo. En el caso determinista, el flujo de alimentación seleccionado es único, y para el caso estocástico, es la esperanza matemática de los flujos de alimentación de gasóleos seleccionados.

Al comparar los resultados del modelo determinista con los resultados del modelo estocástico se observa, que los resultados del modelo estocástico son más robustos que los del modelo determinista. En el caso del modelo estocástico se pueden observar las tendencias de las opciones de configuración de distribución de uno o dos tipos de catalizadores en el lecho catalítico del reactor, desde dos criterios: uno de calidad y el otro de operación. El primero es la conversión de aromáticos sulfurados y la segunda es el consumo de hidrógeno, este último permite proyectar las tendencias de los costes de operación con respecto al consumo de hidrógeno. En el caso del modelo determinista solo se pudo establecer un único criterio para observar las tendencias, el cual fue el criterio de calidad del gasóleo, medido en conversión del aromático azufrado.

En ambos modelos los resultados de las tendencias con respecto al criterio de calidad fue mismo, se obtiene mejor conversión cuando el resultado factible es la opción de trabajar con un reactor con una combinación de dos tipos de catalizadores.

SUMMARY

With the increasing approach to reduce the sulfated and aromatic content in fuels, the process of hydrotreating the average distillates is gaining a mayor importance everyday in refineries. There are different technologies for the removal of sulfated and aromatic one of the most used processes is when hydrogen is added to fuel. These tendencies are: the improvement of the activity of the catalyst through the formulation of new catalysts; adaptation of the reaction and the conditions of the process; design of new configurations of reactors and development of new processes.

In the area of design of configurations of new reactors, there are different proposals for the design from new industrial reactors. One of these proposals is to place in a unique reactor, different types from catalysts which can be operated against the cocurrent flow and crosscurrent flow.

Based on the previously exposed, the primary target of the present work was to develop a methodology that that will allow us to obtain a proposal of the best configuration of catalytic beds, with two types of different catalysts for a reactor of hydrodesulfurization of gasoil, through the proposal of a model that allows to obtain the best distribution of two types of catalytic beds the reactor, that will study the existence or not and the selection of a type of catalyst, and as a result will generate the best combination of catalysts in the reactor and the size of the equipment, diminishing the annual total cost.

The general methodology proposed consists of different stages. First was the development of a detailed model of simulation for a reactor of the process of gasoil hydrotreating with chemical reactions in the liquid phases and gaseous, considering the effect of the gas-liquid mass transfer, the efficiency of wet and a factor of global effectiveness in the system. The coefficients of the reaction rates where evaluated on the basis of experimental data modifying those that appear in the bibliography, and the model without damage to the kindness of the results was simplified.

The previous model allows to obtain the input data to the model of optimization of the network of reactors. As previous step to the model of stochastic optimization a model of determinist optimization was developed and finally the model of optimization under uncertainty was developed based on nonlinear mixed stochastic mathematical programming, which provides the best reactor design, including types catalysts, so that it diminishes the hydrogen consumption, the costs of the catalyst and maximize the time of life of the catalyst.

According to the obtained results, a detailed mathematical model of the reactor of hydrotreating of average distillates, has to be developed, which, imagined through a pseudohomogenous model, that is the characteristic of the models that incorporate the factor of global effectiveness. The studied reactive system was the reaction of elimination of sulfur in aromatic compounds and the reaction of hydrogenation of diaromatic and monoaromatic compounds to naftenos. An isothermal and adiabatic

simulation took place concerning pilot plant and one concerning commercial plant. The used data belong to an experiment concerning pilot plant and were scaled concerning commercial plant. The simulation concerning pilot plant was realized considering the use of inert nonporous, thus to obtain a behavior similar to the one of the commercial plant, concerning wet pool, wall effect, retro mixed of liquid, effects of mass transfer and temperature effects. In this stage it was determined, the composition of the exiting stream and the speeds of operation of the reactor. Assuming the space speed is stays equal for each level, the scale at a commercial level was realized, which allowed to obtain the new speeds of operation of the reactor. The data collected in the simulation in scale of commercial plant, were used like input data to the models of determinist optimization and the stochastic optimization.

Additionally, the determinist optimization and stochastic of the reactor was developed, where a methodology to develop nonlinear optimization in the reactor of hydrotreating gasoil was proposed, with the aim of proposing the optimal design for the synthesis of a reactor of gasoil hydrotreating indicating the distribution of the type of catalyst, length and diameter of catalytic bed and conversion of the reagents, by means of the use of basic chemistry through proposal of the reactions that happen in the system based on the type of catalyst. Two cases of operation were worked with, to obtain the conceptual design of the reactor in each one of the cases and power thus of establishing, the tendencies of the obtained results. The condition of operation that varied was the flow of feeding of the gasoil. In the determinist case, the selected flow of feeding is unique, and for the stochastic case, it is the mathematical hope of the flows of selected gasoil feeding.

When comparing the results of the determinist model with the results of the stochastic model we can observe, that the results of the stochastic model are more robust than those of the determinist model. In the case of the stochastic model the tendencies of the options of configuration of distribution of one can be observed or two types of catalysts in the catalytic bed of the reactor, from two criteria: one of quality and the other of operation. First it is the conversion of aromatic sulfurated and second it is the hydrogen consumption, this last one allows to project the tendencies of the costs of operation with respect to the hydrogen consumption. In the case of the determinist model a unique criteria could only be established to observe the tendencies, which were the criteria of quality of the gasoil, measured in aromatic conversion of the sulfurated one.

In both models the results of the tendencies with respect to the quality criteria were the same, a better conversion was obtained when the feasible result is the option to work with a reactor with a combination of two types of catalysts.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento:

A mis directores, el Dr. Francisco Quintana y el Dr. Carlos Gustavo Dassori, por sus invalorable consejos y guías que hicieron posible la realización de este trabajo.

A mis hijos Alejandro y Ricardo, a mi madre Anna María y a mis hermanos Giustino y Jenny, por acompañarme, por su paciencia y por su incondicional soporte.

A Luis por su aliento constante y permanecer siempre a mi lado, llenándome de valiosos consejos y de mucho afecto.

A mi amiga y compañera Yris, con quien he recorrido un hermoso camino y hemos aprendido y crecido juntas en este oficio de la investigación.

A mis amigos Juan, Alex, Richard y María Adelaida, con quienes compartí la realización de este trabajo. Gracias por la ayuda constante y por los buenos momentos compartidos.

A los integrantes de CENIPRO de la Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”, Vicerrectorado de Barquisimeto, (UNEXPO) y los profesores Hugo Lara, Wilfredo Angulo y Joynet Contreras, del Decanato de Ciencias y Tecnología de la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado (UCLA), por su ayuda, colaboración y discusión de muchos aspectos de este trabajo.

Al Dr. Jorge Ancheyta del Instituto Mexicano de Petróleo por su apoyo técnico, el cual no hubiera sido posible el desarrollo de este trabajo.

Al soporte académico de las siguientes instituciones: Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP, PDVSA), Departamento de Ingeniería Química de la UNEXPO, Departamento Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente de la Universidad Politécnica de Madrid, (UPM).

Al soporte financiero de las siguientes instituciones: Ministerio de Ciencia y Tecnología a través del Fondo Nacional de Ciencia, Innovación y Tecnología (FONACIT), Oficina de Planificación del Sector Universitario (OPSU) a través del programa “Alma Mater”, Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”, Vicerrectorado de Barquisimeto.

ÍNDICE

RESUMEN	iii
SUMMARY	v
AGRADECIMIENTOS	vii
ÍNDICE	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
GLOSARIO	xix
NOMENCLATURA	xx
1. INTRODUCCIÓN	23
1.1. Planteamiento del tema.....	23
1.2. Estado del arte.....	28
1.3. Objetivos y finalidad de la tesis.....	36
1.4. Aportaciones originales de la tesis.....	38
1.5. Organización de la tesis.....	39
2. PLANTEAMIENTO DETERMINISTA DE LA SÍNTESIS ÓPTIMA DE REDES DE REACTORES PARA EL HIDROTRATAMIENTO EN DESTILADOS MEDIOS	41
2.1. Introducción.....	41
2.2. Planteamiento de la síntesis óptima de redes de reactores para hidrotratamiento en destilados medios.....	43
2.2.1. Planteamiento determinista.....	44
2.2.2. Modelos de optimización.....	46
2.2.2.1. Formulación de la programación matemática.....	48
2.2.2.2. Métodos de solución para problemas MINLP deterministas.....	50
2.2.3. Modelos de simulación.....	54
2.3. Conclusiones.....	55
3. PLANTEAMIENTO ESTOCÁSTICO DE LA SÍNTESIS ÓPTIMA DE REDES DE REACTORES PARA EL HIDROTRATAMIENTO EN DESTILADOS MEDIOS	57
3.1. Introducción.....	57
3.2. Modelado de la incertidumbre.....	58
3.2.1. Tipos de parámetros con incertidumbre para problemas de	

diseño.....	61
3.3. Formulación de la programación matemática.....	64
3.4. Métodos de solución para problemas MINLP estocásticos.....	68
3.5. Conclusiones.....	68
4. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS ÓPTIMA DE UNA RED DE REACTORES.....	71
4.1. Introducción.....	71
4.2. Etapas a seguir en la metodología.....	71
4.2.1. Etapa de prediseño.....	71
4.2.2. Etapa de obtención de datos.....	72
4.2.3. Etapa de modelado para la simulación determinista.....	72
4.2.4. Etapa de modelado para la optimización.....	74
4.2.5. Etapa de establecimiento de escenarios.....	74
4.2.6. Etapa de modelado para la optimización determinista.....	75
4.2.7. Etapa de modelado para la optimización estocástica.....	76
4.2.8. Aplicación de los resultados al diseño del problema en estudio.....	76
4.3. Conclusiones.....	77
5. PROCESO REPRESENTATIVO: HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS MEDIOS.....	79
5.1. Introducción.....	79
5.2. Reacciones químicas.....	80
5.3. Reactores trifásicos de lecho fijo.....	81
5.4. Características de los reactores trifásicos de lecho fijo de flujo en equicorrente o <i>trickle-bed</i>	86
5.4.1. Fluidodinámica.....	87
5.4.1.1. Régimen de flujo.....	87
5.4.1.2. Retención de líquido.....	89
5.4.1.3. Distribución del líquido.....	90
5.4.2. Transferencia de masa.....	91
5.4.3. Eficiencia de mojado.....	93
5.5. Conclusiones.....	95
6. MODELADO RIGUROSO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE LECHO FIJO FLUJO DESCENDENTE PARA UN PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS MEDIOS.....	99
6.1. Introducción.....	99
6.2. Consideraciones del modelo.....	100
6.3. Formulación del modelo riguroso.....	112
6.4. Implementación del modelo riguroso propuesto.....	116
6.5. Resultados y análisis.....	122
6.6. Conclusiones.....	136
7. OPTIMIZACIÓN DETERMINISTA DEL REACTOR DE HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS MEDIOS.....	139

7.1. Introducción.....	139
7.2. Consideraciones del modelo.....	141
7.3. Árbol de opciones.....	143
7.4. Estructura del modelo matemático.....	147
7.5. Implementación del modelo de programación matemática.....	155
7.6. Resultados y análisis.....	156
7.6.1. Resultados generales del modelo.....	158
7.6.2. Análisis de los resultados.....	179
7.7. Conclusiones.....	182
8. OPTIMIZACIÓN ESTOCÁSTICA DEL REACTOR DE HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS MEDIOS.....	185
8.1. Introducción.....	185
8.2. Consideraciones del modelo.....	186
8.3. Árbol equivalente de opciones.....	187
8.4. Estructura del modelo matemático.....	189
8.5. Metodología e implementación del modelo de programación matemática estocástica.....	197
8.6. Resultados y análisis.....	198
8.6.1. Resultados generales del modelo.....	198
8.6.2. Análisis de los resultados.....	210
8.6.3. Comparación entre los resultados del modelo determinista y el modelo estocástico.....	213
8.7. Conclusiones.....	213
9. CONCLUSIONES.....	217
9.1. Conclusiones de la tesis.....	217
9.2. Contribuciones de la tesis.....	221
9.3. Futuras líneas de investigación.....	223
10. BIBLIOGRAFÍA.....	225

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6.1.- Datos del reactor y del catalizador.....	101
Tabla 6.2.- Condiciones de operación	101
Tabla 6.3.- Datos de la carga.....	102
Tabla 6.4.- Composiciones en peso de la corriente de entrada.....	104
Tabla 6.5.- Flujo másico de líquido y flujo volumétrico de gas.....	105
Tabla 6.6.- Valores de velocidades en planta piloto de la fase gas y líquida para diferentes temperaturas y LHSV.....	106
Tabla 6.7.- Valores de tiempo espacial.....	107
Tabla 6.8.- Valores de velocidades en planta comercial de la fase gas y líquida para diferentes temperaturas y LHSV.....	108
Tabla 6.9.- Propiedades de los compuestos seleccionados.....	109
Tabla 6.10.- Datos a la salida del reactor a las diferentes condiciones de operación para el catalizador CoMo.....	110
Tabla 6.11.- Datos a la salida del reactor a las diferentes condiciones de operación para el catalizador NiMo.....	110
Tabla 6.12.- Parámetros cinéticos para catalizador CoMo.....	123
Tabla 6.13.- Parámetros cinéticos para catalizador NiMo.....	123
Tabla 6.14.- Variación de la velocidad a lo largo del reactor. Isotérmico. $T_0 = 613,15 \text{ K}$	134
Tabla 6.15.- Variación de la velocidad a lo largo del reactor. No isotérmico. $T_0 = 613,15 \text{ K}$	134
Tabla 7.1.- Parámetros cinéticos para catalizador CoMo.....	143
Tabla 7.2.- Parámetros cinéticos para catalizador NiMo.....	143
Tabla 7.3.- Flujo molar de alimentación.....	144
Tabla 7.4.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos I.a y	

II.a.....	160
Tabla 7.5.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos I.b y II.b.....	162
Tabla 7.6.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos III.a y IV.a.....	165
Tabla 7.7.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos III.b y IV.b.....	168
Tabla 7.8.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos V.a y VI.a.....	170
Tabla 7.9.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos V.b y VI.b.....	173
Tabla 7.10.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos VII.a y VIII.a.....	176
Tabla 7.11.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos VII.b y VIII.b.....	179
Tabla 7.12.- Flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado, rendimiento de monoaromáticos y naftenos para cada caso analizado y caso de operación.....	179
Tabla 7.13.- Para caso catalizador: número de reactores mezcla completa, longitud de cada lecho catalítico y la longitud y diámetro del reactor resultante.....	180
Tabla 8.1.- Principales resultados del modelo aplicado al caso I	200
Tabla 8.2.- Principales resultados del modelo aplicado al caso II	202
Tabla 8.3.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos III y IV.....	203
Tabla 8.4.- Principales resultados del modelo aplicado al caso V	205
Tabla 8.5.- Principales resultados del modelo aplicado al caso VI	206
Tabla 8.6.- Principales resultados del modelo aplicado al caso VII	208
Tabla 8.7.- Principales resultados del modelo aplicado al caso VIII	209
Tabla 8.8.- Flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado, rendimiento de monoaromáticos y naftenos para cada caso.....	210

Tabla 8.9.- N° de reactores mezcla completa, longitud de cada lecho catalítico, longitud total y diámetro del reactor resultante para cada caso.....	211
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Tipos de optimización.....	34
Figura 2.1.- Búsqueda primero en profundidad.....	45
Figura 2.2.- Búsqueda primero en anchura.....	46
Figura 3.1.- Árbol de escenarios.....	60
Figura 3.2.- Estructura de la matriz de coeficientes de las restricciones para un problema bietapa lineal.....	66
Figura 3.3.- Estructura de la matriz de coeficientes de las restricciones para un problema multietapa lineal.....	67
Figura 5.1.- Etapas parciales en la transferencia de masa. Korsten y Hoffmann (1996).....	92
Figura 5.2.- Flujo escurridizo en lechos de catalizadores Gianetto et al., (1992).....	94
Figura 6.1.- Esquema del modelo del reactor.....	116
Figura 6.2.- Diagrama de Implementación de modelo del sistema de ecuaciones diferenciales.....	117
Figura 6.3.- Diagrama de la librería dinámica entre FORTRAN y PROvision.....	118
Figura 6.4.- Diagrama general de simulación en el PROII del modelo del reactor trickle – bed.....	119
Figura 6.5.- Diagrama del sistema de ecuaciones diferenciales.....	120
Figura 6.6.- Diagrama del modelo del reactor trickle – bed como una unidad añadida por el usuario (UAS).....	121
Figura 6.7.- Comparación del %P de Mono. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	124
Figura 6.8.- Comparación del %P de Mono. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	124
Figura 6.9.- Comparación del %P de Di. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	125
Figura 6.10.- Comparación del %P de Di. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	125

Figura 6.11.- Comparación del ppm de S. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	125
Figura 6.12.- Comparación del ppm de S. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	125
Figura 6.13.- Comparación del %P de Mono. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	126
Figura 6.14.- Comparación del %P de Mono. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	126
Figura 6.15.- Comparación del %P de Di. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	126
Figura 6.16.- Comparación del %P de Di. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	126
Figura 6.17.- Comparación del ppm de S. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	127
Figura 6.18.- Comparación del ppm de S. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	127
Figura 6.19.- Comparación del %P de Ar totales. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	127
Figura 6.20.- Comparación del %P de Ar totales. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	127
Figura 6.21.- Comparación del %P de Ar totales. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	128
Figura 6.22.- Comparación del %P de Ar totales. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	128
Figura 6.23.- Temperatura vs longitud. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	129
Figura 6.24.- Temperatura vs longitud. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador CoMo.....	129
Figura 6.25.- Temperatura vs longitud. LHSV 1,5 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	129
Figura 6.26.- Temperatura vs longitud. LHSV 2,0 h ⁻¹ . Catalizador NiMo.....	129
Figura 6.27.- Variación de la vi vs la longitud. Isotérmico. To = 613,15	

K.....	131
Figura 6.28.- Variación de la v_l vs la longitud. No isotérmico. $T_o = 613,15$ K.....	131
Figura 6.29.- Variación de la v_g (STP) vs la longitud. Isotérmico. $T_o = 613,15$ K.....	131
Figura 6.30.- Variación de la v_g (STP) vs la longitud. No isotérmico. $T_o = 613,15$ K.....	131
Figura 6.31.- Variación de f_w vs la longitud. Isotérmico. $T_o = 613,15$ K.....	132
Figura 6.32.- Variación del f_w vs la longitud. No isotérmico. $T_o = 613,15$ K.....	132
Figura 6.33.- Variación del CTM G-L vs la longitud. Isotérmico. $T_o = 613,15$ K. CoMo y NiMo. $LHSV = 1,5^{-1}$	132
Figura 6.34.- Variación del CTM G-L vs la longitud. No isotérmico. $T_o = 613,15$ K. CoMo y NiMo. $LHSV = 1,5^{-1}$	132
Figura 6.35.- Variación del CTM G-L vs la longitud. Isotérmico. $T_o = 613,15$ K. CoMo y NiMo. $LHSV = 2,0^{-1}$	133
Figura 6.36.- Variación del CTM G-L vs la longitud. No isotérmico. $T_o = 613,15$ K. CoMo y NiMo. $LHSV = 2,0^{-1}$	133
Figura 7.1.- Superestructura propuesta del problema de síntesis de reactores del reactor de HDS para la formulación MINLP determinista.....	143
Figura 7.2.- Árbol de opciones en la unidad R1 para el caso operación 1.....	145
Figura 7.3.- Árbol de opciones en la unidad R1 para el caso operación 2.....	146
Figuras 7.4a y 7.4b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso I.a.....	158
Figuras 7.5a y 7.5b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso II.a.....	159
Figuras 7.6a y 7.6b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso I.b.....	161

Figuras 7.7a y 7.7b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso II.b.....	162
Figuras 7.8a y 7.8b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso III.a.....	164
Figuras 7.9a y 7.9b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso IV.a.....	165
Figuras 7.10a y 7.10b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso III.b.....	166
Figuras 7.11a y 7.11b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso IV.b.....	167
Figuras 7.12a y 7.12b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso V.a.....	169
Figuras 7.13a y 7.13b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VI.a.....	170
Figuras 7.14a y 7.14b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso V.b.....	171
Figuras 7.15a y 7.15b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VI.b.....	172
Figuras 7.16a y 7.16b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VII.a.....	174
Figuras 7.17a y 7.17b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VIII.a.....	175
Figuras 7.18a y 7.18b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VII.b.....	177
Figuras 7.19a y 7.19b.- Resultados del modelo de la disposición del	

catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VIII.b.....	178
Figura 8.1.- Árbol equivalente de opciones en la unidad R1.....	188
Figuras 8.2a y 8.2b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso I.....	200
Figuras 8.3a y 8.3b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso II.....	201
Figuras 8.4a y 8.4b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso III y IV.....	203
Figuras 8.5a y 8.5b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso V.....	204
Figuras 8.6a y 8.6b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VI.....	206
Figuras 8.7a y 8.7b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VII.....	207
Figuras 8.8a y 8.8b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VIII.....	208

GLOSARIO

Ar-S = Aromático azufrado
BB = Aproximación de ramificación y acotamiento
CoMo = Catalizador Cobalto – Molibdeno
CONOPT = Solucionador de problemas de optimización no lineales con restricciones altamente no lineales
CPLEX = Programa que combina el lenguaje de programación “C” y el método de programación lineal SIMPLEX
DiAr = Dicromático
DICOPT = Optimizador continuo y discreto
DWD = Descomposición de Benders generalizada
GAMS = Sistema de modelación algebraico general
GOA = Aproximación exterior generalizada
GBD = Descomposición de Dantzig - Wolfe
GCD = Descomposición cruzada generalizada
H₂ = Hidrógeno
H₂S = Sulfuro de hidrógeno
LP = Programación Lineal
MILP = Programación lineal entera mixta
MINLP = Programación no lineal entera mixta
MINOS = Solucionador de problemas de optimización no lineales de gran escala
MoNoAr = Monoaromático
Naf = Naftenos o cicloalcanos
NiMo = Catalizador Níquel-Molibdeno
NLP = Programación No Lineal
OA = Aproximación exterior
OA/ER = Aproximación exterior con relajación de igualdad
OA/ER/AP = Aproximación exterior con relajación de igualdad y penalti aumentado.
OSL = Librerías de subrutinas de optimización
SNOPT = Algoritmo de programación cuadrática sucesiva para problemas de optimización no lineales de gran escala
SOx = Óxidos de azufre
SQP = Programación cuadrática sucesiva
XPRESS = Programa de programación no lineal entera mixta

NOMENCLATURA

a_t = Área superficial externa del empaque por unidad de volumen del reactor,
 $S_{ext}(1 - \varepsilon_b)/V_R$, (m^{-1}).

$C_{i,G}$ = Concentración de la especie i-esima en la fase gaseosa, ($kmol/m^3$).

$C_{i,L}$ = Concentración de la especie i-esima en la fase líquida, ($kmol/m^3$).

$C_{i,G}^S$ = Concentración de la especie i-esima en la fase gaseosa, adsorbida en la fase
sólida, ($kmol/m^3$).

$C_{i,L}^S$ = Concentración de la especie i-esima en la fase líquida, adsorbida en la fase
Sólida, ($kmol/m^3$).

$C_{p,G}$ = Capacidad calorífica de la fase gaseosa, (Joules/K).

$C_{p,L}$ = Capacidad calorífica de la fase líquida, (Joules/K).

$D_{i,L}$ = Difusividad molecular de la especie i-esima, (m^2/s).

D_r = Diámetro del reactor, (m).

d_p = Diámetro de la partícula, (m).

F_j = Flujo másico total de la fase j-esima, (kg/Hr).

f_w = Fracción mojada de catalizador, (adimensional).

F_{mj} = Flujo total molar de la fase j-esima, ($kmol/Hr$).

Fr_L = Número de Froude en la fase líquida, ($a_t * L_m^2 / \rho_L^2 * g$), (adimensional).

H_i = Constante de la ley de Henry para la especie i-esima, (adimensional).

H_{tj} = Entalpía total de la fase j-esima, (m^3kj/hr).

K_{ad} = Constante de equilibrio de adsorción de la reacción de HDS, ($m^3/kmol$).

k_1, k_2, k_3 = Constantes cinéticas.

k_{10} = Constante cinética de la reacción de hidrodesulfuración,
($(m^3)^{2,16}/kg * kmol^{1,16} * h$).

K_{20} = Constante cinética de la reacción de hidrogenación de diaromáticos,
($m^3/kg * kmol * h$).

K_{30} = Constante cinética de la reacción de hidrogenación de monoaromáticos,
($m^3/kg * kmol * h$).

$k_{L,i} a_{LG,i}$ = Coeficiente de transferencia de masa gas-líquido para la especie i-
esima, ($1/s$).

$k_{S,i} \cdot a_{LS,i}$ = Coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido para la especie i-esima, (1/s).

L_m = Velocidad superficial másica líquida, ($v_L \cdot \rho_L$), (kg/m²*s).

L_r = Longitud del reactor, (m).

P_{Ci} = Presión crítica de la especie i-esima, (Pa).

PM_i = Peso molecular de la especie i-esima, (moles/masa).

P_r = Presión del reactor, (Pa).

P_j = Presión de la fase j-esima, (Pa).

Re_L = Número de Reynolds basado en el diámetro de la partícula, ($d_p \cdot L_m / \mu_L$), (adimensional).

$r_{k,G}$ = Velocidad de reacción de la fase gaseosa de la k-esima reacción, (kmol/kg_{cat}*h).

$r_{k,L}$ = Velocidad de reacción de la fase líquida de la k-esima reacción, (kmol/kg_{cat}*h).

S_{ext} = Superficie externa de la partícula de catalizador, ($\pi \cdot d_p^2$), (m²).

T = Temperatura del sistema, (K).

v_G = Velocidad superficial del gas, (m/s).

v_L = Velocidad superficial del líquido, (m/s).

V_R = Volumen del reactor sin empaques, (m³).

We_L = Número de Weber para el líquido, ($L_m^2 / \sigma_L \cdot \rho_L \cdot a_t$), (adimensional).

wt % = Porcentaje en peso.

z = longitud del reactor, (m).

Letras griegas

α_1 = Coeficiente preexponencial de Arrhenius de la reacción dehidrosulfuración.

α_2 = Coeficiente preexponencial de Arrhenius de la reacción de hidrogenación de diaromáticos

α_3 = Coeficiente preexponencial de Arrhenius de la reacción de hidrogenación de monoaromáticos

ε_b = Fracción vacía

η = Factor de efectividad, (adimensional)

μ_L = Viscosidad de la fase gaseosa, (kg/m.s).

ν = Coeficiente estequiométrico, (adimensional)

ν_C = Volumen crítico, (m³/kmol).

ν_G = Volumen molar del gas, (m³/kmol).

ν_L = Volumen molar del líquido, (m³/kmol).

ρ_b = Densidad del catalizador, (kg/m³).

ρ_j = Densidad de la fase j-esima, (kg/m³).

σ = Tensión superficial del líquido, (N/m).

Subíndice

g = Fase gaseosa.

i = i-esima especie química.

j = j-esima fase.

k = k-esima reacción química.

L = Fase líquida.

Superíndice

s = Fase sólida

1. INTRODUCCIÓN

*“Las cosas cambian cuando
consideramos a la ciencia como
un instrumento de decisión para
alcanzar ciertos objetivos”*
Varsavsky, O.

1.1. Planteamiento del tema

En el libro publicado por Buch (2005), denominado “Sistemas Tecnológicos”, hace una definición de dos sistemas utilizados en el presente trabajo. El primero es el de modelo y el segundo es el de modelo matemático. El modelo, lo define como una representación de ciertas cualidades de un sistema dado mediante otro sistema cuyo dominio de existencia es diferente. En el caso ideal, rara vez alcanzable, esta representación es un isomorfismo. Generalmente es una representación de una versión muy simplificada del sistema original. El modelado matemático, lo constituyen un grupo muy importante entre todos los tipos de modelos que se emplean habitualmente, y el más complejo. Al construir un modelo matemático, en principio, se trata de establecer una correspondencia lo más estrecha posible entre el objeto real y un objeto matemático o un conjunto de entes matemáticos. Esta correspondencia se establece entre entidades que pertenecen a dominios de existencias completamente diferentes. El hecho de que este modelado sea posible está en la base de nuestra descripción racional del mundo y no es menos sorprendente porque estemos acostumbrados a él. Es a esta posibilidad a la que hace referencia la célebre frase de Galileo “el libro de la naturaleza está escrito en el lenguaje de las matemáticas”.

El uso de modelos matemáticos permite simular el comportamiento del sistema investigado o en estudio, para diferentes casos o situaciones, tal como, simular el comportamiento de un sistema en situaciones límite y aún investigar los detalles de su construcción, sin riesgo y a bajo coste.

La disciplina que permite planificar estrategias para lograr que una variable del sistema en estudio sea un máximo o un mínimo, se denomina optimización o programación matemática.

Del texto mencionado anteriormente, también se desprende el concepto de objeto tecnológico, el cual se define como el resultado de un conjunto de acciones que incluye el análisis de la concepción, la fabricación y el uso del objeto. La formación o diseño de un objeto tecnológico forma parte de un conjunto de acciones que se denominan acciones tecnológicas, las cuales nunca se dan de forma aislada, sino que se agrupan en tareas, operaciones y procesos.

Los reactores químicos son objetos tecnológicos. Como tales, se puede decir que son de las acciones más importantes y complejas de la industria química. A través de ellos se obtiene la transformación de la materia, teniendo un impacto en los costes de inversión y operación y de energía de la planta. Por más de dos décadas se ha estudiado la manera de desarrollar métodos que permitan generar procedimientos sistemáticos¹ para obtener la síntesis² de redes de reactores óptimas, siendo uno de los problemas principales en el planteamiento de las estrategias de optimización de redes de reactores la dificultad del problema por sí misma³ (Floudas, 1995).

En función de lo expuesto anteriormente, surge un conjunto de interrogantes relacionadas con el planteamiento del presente estudio:

¿Favorecerá la aplicación de estrategias sistematizadas en la síntesis óptima de redes de reactores para una propuesta de una configuración óptima de distribución de catalizadores para reactores industriales de hidrotratamiento en destilados medios?

¹ Se ha tratado de obtener de manera organizada y clasificada conforme a un orden o sistema establecido, las fases o etapas del proceso de síntesis de redes de reactores óptimas.

² Conocidos como problemas de diseño, integración y operación estudiada de manera integrada.

³ Sobre todo si se trata de sistemas con reacciones complejas y más de una fase en el sistema reactivo.

La configuración óptima para un reactor industrial de hidrotratamiento de destilado medio a través de la síntesis y optimización de redes de reactores, consiste en encontrar una configuración factible que satisfaga un conjunto de metas y especificaciones. Esto implica que una vez definidas las entradas al proceso, seleccionado el tipo de reactor a usar, los posibles equipos asociados y las especificaciones de los productos deseados, el problema de síntesis implica en determinar el arreglo óptimo del reactor y de los equipos asociados así como las interconexiones que transforman las entradas en productos finales. La aplicación de estrategias en el diseño de reactores químicos puede ir desde la aplicación de un conjunto de herramientas de diseño sistemáticas hasta el diseño basado en métodos empíricos⁴: experiencia, razonamiento cualitativo⁵, por analogía de dibujos de sistemas similares y método heurístico⁶. Basado en lo anteriormente expuesto, surge la necesidad de generar herramientas que permitan explorar sistemáticamente todas las opciones de diseño y que puedan ser representadas a un problema general.

Uno de los reactores que actualmente está siendo estudiado es el reactor de hidrotratamiento de destilados medios, debido a las regulaciones propuestas por la directiva del Parlamento Europeo y el Acta de Aire Limpio de la Agencia de Protección Ambiental, de Estados Unidos de Norteamérica, para reducir el contenido de azufre y aromáticos en los combustibles utilizados para vehículos de transporte. La gasolina y el gasóleo combustibles utilizados para el transporte, representan entre el 75 al 80% del total de productos de una refinería de procesamiento de petróleo. La mayoría de los procesos de tratamiento para la eliminación de azufre y aromáticos utilizados en estas instalaciones son tratamientos para estas corrientes, que luego pasan a ser productos finales. El azufre presente en estos productos finales, contamina el aire debido a las emisiones de SO_x formado en los motores de los vehículos.

⁴ Como un procedimiento fundado en la experiencia y la práctica.

⁵ Basado en el hecho de pensar, ordenando las ideas y los conceptos para llegar a una conclusión.

⁶ Aplicada como un procedimiento que provee la ayuda o dirección en la solución de un problema (Flogler, 1992).

Con el objetivo de minimizar el efecto negativo que tiene sobre la salud y el ambiente las emisiones de gases en los tubos de escape de los automóviles, se ha venido minimizando el contenido de nivel de azufre y aromáticos en estos combustibles. Así, los nuevos límites de nivel de azufre en gasolina y en gasóleo, que comenzaron a regir en la Comunidad Europea y en Estados Unidos a partir del primero de enero del 2005 se encuentra entre 30 – 50 ppmw. De hecho, cero emisiones de azufre y por lo tanto cero contenido de azufre será la tendencia para los próximos 10 años. Esto hace que se requiera producir en las refinerías combustibles de ultra bajo azufre, por lo que el punto clave es lograr tecnologías de desulfuración eficientes (Babich y Moulijn, 2003).

En un sentido más riguroso, el proceso de hidrodesulfuración de gasóleo, como un proceso de hidrotratamiento de destilados medios, ha entrado en una etapa de transición y desafío porque debe reducir el contenido de azufre del gasóleo de 500 ppmw a 15 ppmw en el periodo de 2006 hasta el 2010 (<http://www.epa.gov/otaq/regs/hd2007/frm/f00057.pdf>). En este contexto, se han planteado varias opciones para obtener un nuevo gasóleo, el cual recibe el nombre de gasóleo de azufre ultra bajo (Ultra Low Sulfur Gasóleo), que tiene como característica principal un bajo contenido de azufre y de aromáticos. Para lograr este objetivo se han planteado diferentes vías que tienen que ver con los diferentes niveles de para lograr un hidrotratamiento profundo que son, estudios a nivel de catalizador, estudios a nivel del reactor y estudios a nivel del proceso, (Babich y Moulijn, 2003).

En los procesos de hidrotratamiento catalítico, usualmente se utilizan catalizadores de Cobalto – Molibdeno con base de alumina ($\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$) y de Niquel – Molibdeno con base de alumina ($\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$) sulfurados, donde la química del proceso ocurre por dos mecanismos de reacción diferentes, la hidrogenólisis y la hidrogenación, lo cual incide en los niveles de desulfuración alcanzados en el producto hidrotratado. Además del tipo de catalizador, el nivel de desulfuración se puede ver afectado por algunas variables del proceso, entre las que se pueden mencionar: la presión parcial de hidrógeno, la variación de la temperatura y la velocidad espacial, lo que se puede reflejar en costes por consumo de hidrógeno y de catalizador y la vida útil del catalizador.

¿Qué se propone en este estudio?

Ya diferentes investigadores, tales como, Sie, (1999); Knudsen et al., (1999); Babich y Moulijn, (2003), Song y Ma, (2003), coinciden que hace falta desarrollar un diseño de reactores avanzados, tal que permita incrementar la eficiencia del proceso que se esté estudiando, siendo algunas de las posibilidades utilizar un reactor con sistemas de lechos catalíticos múltiples, combinaciones de diferentes y nuevas partes internas en los reactores catalíticos, nuevos soportes, que generen fluidodinámicas diferentes a la fluidodinámica convencional (por ejemplo, empaques estructurados). En la presente investigación se pretende proponer una metodología sistemática, empleando la programación matemática como herramienta de trabajo, que genere la mejor distribución de diferentes lechos catalíticos empleados en el proceso de hidrotratamiento, que minimice la alimentación de flujo de hidrógeno y los costes de catalizador y que maximice la vida útil del catalizador, de manera que se pueda recomendar un diseño óptimo de un reactor trifásico de lecho fijo con flujo descendente, para ser usado en el proceso de hidrotratamiento de destilados medios.

¿Cómo se plantearía el problema de síntesis de redes de reactores óptima para un sistema trifásico?

Grossmann, (1996); planteó el empleo de la programación matemática para abordar el problema de síntesis, el cual consistió en tres pasos. El primer paso consiste en postular una superestructura⁷, que incluye todas las posibles alternativas de diseño, de las cuales será seleccionada la solución óptima. Una vez que esta representación ha sido construida, el segundo paso consistió en transformarla en una representación matemática. Cada elemento de la superestructura se tradujo en ecuaciones de diseño y las interconexiones entre las unidades se transforman en balances de masa y energía. La programación matemática puede involucrar variables discretas para la selección de la configuración del proceso y para imponer condiciones lógicas y variables continuas, las cuales representan matemáticamente las condiciones

⁷ Definido de manera general como una representación gráfica de una red que permite elegir alternativas de un diagrama de bloque de decisiones.

de operación del proceso. El tercer paso involucró la solución de la formulación matemática propuesta, determinando los valores óptimos para las variables de diseño y de operación. En este trabajo se abordará el problema de síntesis de una red de reactores de lecho fijo utilizado en el proceso de hidrotratamiento de destilados medios.

Nos queda pendiente responder una pregunta:

¿Permitirá estos pasos proponer de manera sistematizada una configuración óptima de distribución de catalizadores para un reactor industrial en hidrotratamiento de destilados medios?

1.2. Estado del arte

La industria del petróleo está bajo creciente presión por parte de los legisladores para mejorar la calidad de los combustibles destinados al transporte, entre los cuales se encuentra el gasóleo, con la finalidad de reducir las emisiones de SO_x al medio ambiente. Tanto los legisladores de la Comunidad Europea como los de Estados Unidos y los de Japón⁸, han estado introduciendo nuevas especificaciones para disminuir las emisiones de gasóleo, dirigidas a disminuir el contenido de aromáticos, remover el nivel de azufre y aumentar el índice de cetano.

Fuertes cambios han ocurrido concernientes a regulaciones de contenido de azufre en el gasóleo. El contenido máximo de azufre de combustibles de gasóleo en los Estados Unidos de Norteamérica fue reducido por las regulaciones desde 0.20 – 0.50 wt % en los años ochenta a 0.05 wt %. El contenido de azufre en el gasóleo en Europa occidental fue limitado hasta 0.3 wt % en 1989 a 0.2 wt % en 1994 y posteriormente reducida a 0.05 wt % en 1996. En Japón, el contenido de azufre fue reducido por regulaciones desde 0.4 wt % a menos de 0.2 wt %, en 1993, y posteriormente a menos de

⁸ En Europa: Unión Europea, (European Union, EU); en Estados Unidos: Agencia de Protección Ambiental, (Environmental Protection Agency, EPA) y por Japón: Agencia Ambiental Japonesa, (Japanese Environment Agency, JEA).

0.05 wt %, en 1997. En Canadá, los combustibles gasóleo no pueden contener más de 0.05 wt % de azufre desde 1998.

Actualmente, las especificaciones para combustibles gasóleo en Estado Unidos, Europa Occidental y Japón, limitan el contenido de azufre a cantidades menores de 0.05 wt % o 500 pmmw. Las nuevas regulaciones ambientales en muchos países disminuyeron más los contenidos de azufre y aromáticos entre los años 2004 – 2006. En enero de 2001, la Agencia de Protección Ambiental, anunció nuevas reglas, las cuales requerirán la reducción del 97 % del contenido de azufre en los combustibles de gasóleo, lo que implica que la nueva especificación será de 15 ppmw y que comenzó a regir, en un periodo de transición, desde junio de 2006 a 2010 (Song y Ma, 2003).

El combustible gasóleo es una mezcla de gasóleos o destilados medios, proveniente de la columna atmosférica, del aceite de reciclo liviano procedente del craqueo catalítico fluidizado, del hidro craqueo y de la coquización retardada. Actualmente, el gasóleo es desulfurado por el hidrotratamiento de cada una de las corrientes antes de ser mezcladas. Para lograr un gasóleo con menor contenido de azufre, las operaciones de hidrotratamiento tendrán que ser más severas, por lo que se requiere que los próximos estudios se dirijan al desarrollo y aplicación de tecnologías de hidrotratamiento y de desulfuración.

El proceso de hidrotratamiento se divide en tres secciones que son: la sección de reacción, la sección de compresión y la sección de separación. La sección de reacción consta de los equipos de intercambio de calor y el reactor. El reactor es trifásico de lecho fijo de flujo descendente, donde las corrientes de alimentación son el combustible a hidrotatar, el cual se encuentra en fase líquida, el hidrógeno, el cual se encuentra en fase gaseosa, y el catalizador. Entre los catalizadores más utilizados en este proceso están los de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y los de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Knudsen et al., 1999).

Debido a la gran importancia que tiene en los procesos químicos, los reactores trifásicos de lecho fijo de flujo descendente, han sido

objeto de estudio desde hace más de 50 años. Los trabajos que se encuentran en la literatura, refieren los avances logrados en términos de los factores más relevantes que influyen en estos reactores y que se pueden resumir: (1) efectos de transferencia de masa en los reactores, (2) influencia del mojado externo parcial, (3) influencia del líquido estancado, (4) Efectos del calor y fenómenos de histéresis, (5) hidrodinámica, transferencia de masa y la reacción catalítica (Rajashekharam et al., 1998).

Dudukovic et al., (1999; 2002), abren una discusión de los avances que se han realizado sobre el modelado de reactores trifásicos de lecho fijo, donde aparecen las consideraciones tomadas en cuenta en diferentes modelados realizados hasta la fecha y que se pueden resumir:

- Operación isotérmica, ya sea con aproximaciones pseudo – homogéneas o con modelos heterogéneos de flujo pistón, tanto para la fase gaseosa como para la fase líquida.
- Modelos con flujo de líquido no uniforme y una mala distribución usando un modelo de dispersión axial.
- En las reacciones de hidrogenación y de oxidación se asume que este reactivo se encuentra puro o moderadamente concentrado en soluciones orgánicas o acuosas (gran exceso de reactante líquido). La velocidad de reacción es de orden cero con respecto a la concentración de líquido reactante y de primer orden con respecto a la concentración de gaseoso disuelto. En estos casos, los líquidos reactantes y los solventes se asumen que no son volátiles y la fase gaseosa se asume que es pura a una presión parcial constante del gas reactante.
- Se ha incorporado el mojado parcial y el transporte de reactante gaseoso en las áreas externas secas del catalizador.
- Algunos reactores son modelados considerando el efecto no isotérmico asumiendo un balance de energía pseudo – homogéneo para obtener la temperatura en cualquier localización axial.

- Se han considerado los efectos de la evaporación por adición de cálculos de equilibrio líquido vapor y unidades de flash para obtener las ecuaciones del balance de masa del modelo en equilibrio o del modelo pseudo – homogéneo simplificado en la escala del reactor.
- Se han estudiado aproximaciones que incluyen “modelos en celdas”, modelos de flujo cruzado y algunos otros modelos basados en mala distribución de flujos de líquidos o zonas de líquidos estancados en el reactor.
- Desde el punto de vista de estudio de la reacción y de la difusión a escala de partícula de catalizador, ha sido estudiado de una manera simple y general. Se considera el mojado interno parcial de la partícula de reactivo limitante, resultando zonas de reacción tanto en la fase líquida como en la gaseosa y resolviendo el sistema para la interfase gas – líquido, considerando la inhibición de líquido, el llenado de los poros y la condensación por capilaridad.
- También se han estudiado ecuaciones a nivel de la partícula de sólido – gas, obteniéndose soluciones por aproximación, las cuales también han sido verificadas por soluciones numéricas para cinéticas no lineales.
- Por otro lado se han realizado estudios de modelado en estado no estacionario.

Considerando todo lo anterior se puede decir que el nivel de complejidad y disponibilidad de los resultados de los modelos en la literatura son suficientes para evaluación de experimentos en estado estacionario. Pero estos modelos todavía están muy lejos de la realidad en las aplicaciones de hidrotratamiento e hidrocrackeo industrial debido a tres principales consideraciones:

1. No se ha considerado el transporte multicomponente y las reacciones múltiples.
2. No se han considerado los cambios de fase (evaporación y condensación).

3. No se han considerado los efectos de la retención de líquido y los cambios de velocidades del gas y del líquido.

Por otro lado, de los estudios anteriormente mencionados se observa un incremento en el uso de las aplicaciones del modelado matemático y simulación de procesos, con la finalidad de obtener una mejor solución de un sistema propuesto. El ha traído como consecuencia, el hecho de tener casos de estudio que incluyen la simulación de un proceso con la optimización del mismo. En los años ochenta, el enfoque de resolución de estos estudios ha sido el de separar la simulación de la optimización.

Según, Montagna (1999), el optimizador era un programa separado que requería al simulador como un subprograma con escasa integración entre ambos. Esto dio lugar a altos requerimientos de cómputo que impidieron la resolución de problemas de optimización de cierta complejidad. Sin duda, se trataba de un tema pendiente pues el formato real en el cual se presentan muchos de los problemas que un ingeniero debe tratar con un simulador es el de optimización, contribuyendo esta integración a importantes beneficios económicos. En la mayoría de los casos, a través de consideraciones intuitivas, el ingeniero proponía varios puntos, aprovechaba las facilidades del simulador para evaluar cada alternativa, y seleccionaba la mejor, aceptándola de algún modo como la “óptima”. Obviamente, esto está muy lejos de significar un enfoque apropiado para optimizar, aunque sí razonable, si se tiene en cuenta las limitaciones de los métodos empleados y la precariedad de los recursos disponibles. La disponibilidad de computadoras más rápidas y de estrategias más eficientes ha permitido resolver problemas de optimización adecuadamente.

Para Biegler et al., (2000), con el incremento de la complejidad y los modelos de procesos químicos, existe un permanente cambio en el desarrollo de algoritmos robustos y eficientes para la simulación y la optimización. Existe la necesidad de desarrollar plataformas robustas generales que tengan algoritmos numéricos que permitan una rápida resolución de modelos de procesos grandes. Partiendo de este paradigma las herramientas del modelado, la simulación y la optimización nos permiten alcanzar estudios de optimización a gran escala de una manera más fácil. La tendencia de estos

estudios se puede encontrar en trabajos de Floudas et al., (1999), Grossmann et al., (2000).

Considerando lo anteriormente expuesto, se tiene que es importante considerar a la simulación y a la optimización unidas por diferentes etapas en la resolución de un problema. Grossmann et al., (2000), señalan que para los problemas de diseño, la integración y operación -o mejor conocidos como problemas de síntesis-, estos se desarrollan en tres etapas. La primera, es el desarrollo de una representación de alternativas desde la cual la solución óptima, es seleccionada. La segunda, es la formulación de un programa matemático que generalmente envuelve variables discretas y continuas para la selección de una configuración y niveles de operación respectivamente. La tercera, es la solución del modelo de optimización desde el cual la solución óptima es determinada.

Por otro lado, Montagna (1999), refiere tres enfoques diferentes para la simulación de procesos y su relación con la optimización: el modular secuencial, el global u orientado a ecuaciones y el modular simultáneo. Para cada enfoque se tiene en cuenta la forma en que se resuelve el sistema de ecuaciones, pero además la manera en que se cubren los grados de libertad del sistema y el nivel de detalle del modelo.

Biegler et al., (2000) consideran que las principales etapas para la evolución de la resolución de un problema pueden ser clasificadas a través de las estrategias de optimización utilizadas, que se pueden dividir en: aproximación por sustitución, aproximación por caja negra y la estrategia de optimización simultánea, aplicada a modelos de ingeniería complejos. En la aproximación por sustitución, se realiza un problema de optimización simplificado de una información obtenida fácilmente a partir de un modelo detallado. Este problema es actualizado y resuelto repetidamente tal como sea requerido en el proceso de optimización y sólo existe una débil conexión entre el modelo detallado y el modelo de optimización. En la aproximación por caja negra, el modelo detallado es llamado repetidamente por el algoritmo de optimización con la finalidad de obtener una información precisa. Finalmente, la estrategia de optimización simultánea permite la solución de un problema de optimización y un modelo complejo al mismo tiempo.

En función del tipo de solución empleado en el algoritmo de optimización, Biegler y Grossmann (2002a) hacen la clasificación presentada en la figura 1.1. En este trabajo los autores proveen de una revisión general de los métodos de optimización usados en los sistemas de procesos de ingeniería. Entre los cuales se encuentran: la programación no lineal, la programación no lineal entera mixta, la optimización dinámica y la optimización bajo incertidumbre; además, se muestra los considerables progresos que se han logrado en estas áreas.

En la segunda parte del trabajo de Biegler y Grossmann (2002b), hablan del desarrollo de la optimización global la cual representa uno de los principales cambios en la optimización no lineal. También describen la optimización basada en lógica, la cual es una manera de resolver más eficazmente los problemas de optimización discreta.

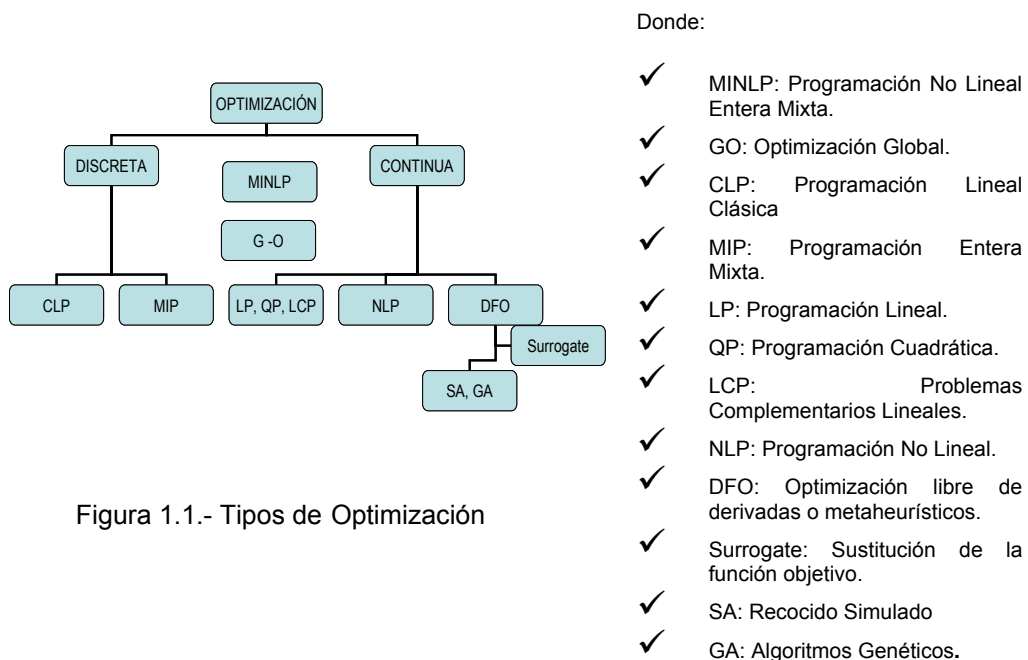


Figura 1.1.- Tipos de Optimización

Pantelides (2003), en su resumen en la sesión de Técnicas de Modelado y Optimización, de FOCAPO (Foundations of Computer Aided Process Operations, 2003, Coral Springs, Florida), explica que para resolver un problema en ingeniería, éste se divide en

cuatro partes fundamentales: la formulación del problema, la búsqueda de los datos, aplicación del método de solución y el análisis de los resultados. En las décadas pasadas se realizaron los principales avances en la parte de la formulación del problema. Actualmente, se está avanzando en la mejora de la recolección y disponibilidad de los datos y en el desarrollo de los métodos de solución. Los datos, provienen de varias formas que normalmente se encuentran bajo incertidumbre, ocasionando como consecuencia que tanto los datos a utilizar en el modelo, como los parámetros de las ecuaciones se ubiquen dentro del problema de optimización. Los métodos de solución de la optimización, se puede clasificar en función de:

- El tipo de modelo: los cuales pueden ser: algebraicos lineales, algebraicos no lineales, ecuaciones algebraicas diferenciales y la programación de ecuaciones algebraicas diferenciales.
- La variable de medición: en discretas o continuas.
- Los datos del problema: determinísticos o estocásticos.
- El tipo de solución obtenida: óptimo local versus el óptimo global.

Los estudios actuales de simulación de procesos y optimización, se dirigen a plantear modelos detallados para posteriormente realizar la optimización del mismo tal que permita sugerir la disposición de los equipos y predecir el rendimiento de las unidades, tal como se observa en los trabajos de Banga et al. (2001), Barton (2003), Biegler (2003).

Desde el punto de vista del reactor de hidrotratamiento, es interesante plantear un modelo matemático que incluya la reacción química tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa y que al mismo tiempo permita dar como resultado la mejor estructura en la que se debe colocar la combinación del lecho de catalizador que minimice el consumo de hidrógeno, los costes del catalizador y la vida útil del catalizador, en el proceso.

1.3. Objetivos y finalidad de la tesis

¿Qué se pretende con el desarrollo de esta tesis?

Al realizar la presente tesis doctoral se pretende desarrollar un modelo que permita obtener la mejor distribución de dos tipos de lechos catalíticos en un reactor de hidrotratamiento de gasóleo, tal que, estudie la existencia o no y la selección de un tipo de catalizador, para que genere como resultado la mejor combinación de catalizadores en el reactor y el tamaño del equipo, minimizando el coste total anual de operación y su inversión.

Adicionalmente, se desarrollará un modelo que permita la simulación detallada del reactor de hidrotratamiento de gasóleo. El modelo a desarrollar se basará en un modelo pseudo homogéneo no lineal con balances de materia y energía, transferencia de materia y cinética de reacciones para un sistema reactivo que involucre reacción química en las dos fases y para dos los tipos de catalizadores, Cobalto – Molibdeno (CoMo) y Niquel - Molibdeno (NiMo). Este modelo detallado será la base para el modelo de optimización del reactor, ya que a partir de éstas simulaciones se obtendrán los datos de entrada para el modelo de optimización.

Para ello se emplearán los métodos mencionados hasta el momento, partiendo como base del trabajo publicado por Grossmann et al., (2000), donde se sugiere un enfoque de programación matemática para los problemas de diseño, integración y operación. Las etapas principales para este desarrollo son, la realización de una representación de alternativas a partir de la cual, la solución óptima es seleccionada, la formulación de un programa matemático que involucre variables discretas y continuas para la selección de la configuración y niveles de operación, respectivamente y finalizando con la solución del modelo de optimización, del cual se escogerá la mejor solución.

Se pretende demostrar que utilizando esta metodología es posible determinar la mejor configuración del rearreglo del lecho catalítico para el reactor de hidrotratamiento de gasóleo.

Esta línea de investigación está enfocada hacia la propuesta de herramientas computacionales que permitan resolver problemas complejos de modelos de síntesis, basados en programación matemática, aplicado en redes de reactores multifásicos, como es el caso de los reactores de hidrotratamiento de gasóleo.

¿Qué consideraciones deben tomarse en cuenta para desarrollar estas herramientas computacionales?

- Elaboración de un modelo matemático detallado del reactor de hidrotratamiento de gasóleo que incluya un sistema reactivo en fase líquida y gaseosa, considerando el efecto de la transferencia de masa gas-líquido, la eficiencia de mojado y un factor de efectividad global en el sistema. Este modelo matemático generará un sistema de ecuaciones diferenciales que será determinado a través de un revolvedor de ecuaciones diferenciales ordinarias.
- Aplicación de la estrategia de optimización secuencial en la optimización del modelo de programación matemática para el diseño y síntesis de la red del reactor propuesto. En esta parte, se pretenderá resolver una secuencia de subproblemas de optimización, tal que evite la resolución de un solo problema muy grande, aplicando como técnica de resolución la programación no lineal entera mixta⁹.
- Utilización de variables enteras y continuas en la formulación matemática del problema, tal que permita decidir la mejor configuración que debe tener el lecho catalítico del reactor trifásico usado en el proceso de hidrotratamiento de gasóleo.
- Consideración de la incertidumbre en la toma de decisiones para el diseño de la distribución del lecho catalítico, al considerar un escenario de diseño, asumiendo una media ponderada del escenario seleccionado.

⁹ Programación no lineal entera mixta. (Mixed-Integer nonlinear program, MINLP)

¿Qué resultados presentará la presente tesis?

Se presentará los resultados computacionales obtenidos a través de la estrategia de programación estocástica en el problema de distribución óptima del lecho catalítico, aplicando como técnica para la solución el algoritmo de programación no lineal entera mixta, donde se resuelve una serie de subproblemas no lineales y subproblemas enteros mixtos.

Para los subproblemas no lineales se aplicará el algoritmo de programación cuadrática secuencial y para los subproblemas enteros mixtos se aplicará el método de algoritmo de ramificación y corte el cual resuelve una serie de subproblemas de programación lineal.

El método planteado proporcionará una herramienta útil a considerar en una etapa de pre-diseño de reactores trifásicos de lecho fijo para sistemas reactivos de hidrogenación.

1.4. Aportaciones originales de la tesis

Se presentará el desarrollo de una metodología para la síntesis de redes de reactores bajo incertidumbre de diseño del sistema reactivo. Para este desarrollo se identificará varios puntos:

- Metodología aplicable a la optimización que permita dar como resultado la mejor estructura en la que se debe colocar la combinación del lecho de catalizador que minimice el consumo de hidrógeno, los costes del catalizador y la vida útil del catalizador.
- Cooperación entre técnicas de simulación de reactores trifásicos de lecho fijo y técnicas de optimización metaheurísticas y técnicas de optimización basadas en Programación Matemática.
- Adaptación de algoritmos metaheurísticos en la determinación de los parámetros del sistema propuesto.

1.5. Organización de la tesis

El presente trabajo esta organizado manteniendo la estructura de una parte introductoria, donde se expone el planteamiento del problema, una breve introducción del estado del arte del problema, objetivo y finalidad del trabajo y cuales son las aportaciones originales de la tesis. Posteriormente, se presenta los capítulos dos y tres, los cuales muestran los conceptos básicos de modelado, simulación y optimización determinista y estocástica, requeridos para ser utilizados para el desarrollo de una configuración óptima de distribución de catalizadores en una síntesis de una red de reactores. El capítulo cuatro presenta la metodología seguida, en el capítulo cinco, se describen las características de las reacciones químicas y los reactores utilizados en proceso seleccionado para el estudio, siendo este el hidrotratamiento de destilados medios. En los capítulos seis, siete y ocho se exponen el modelado y simulación rigurosa, la optimización determinista y la optimización estocástica, respectivamente, del sistema reactivo del hidrotratamiento de destilados medios. En estos tres capítulos se muestran las consideraciones de cada modelo generado en cada caso, la formulación matemática, la metodología, los resultados y su análisis y las conclusiones. Finalmente se presentan las conclusiones generales de la tesis, las contribuciones y las futuras líneas de investigación.

2. PLANTEAMIENTO DETERMINISTA DE LA SÍNTESIS ÓPTIMA DE REDES DE REACTORES PARA HIDROTRATAMIENTO EN DESTILADOS MEDIOS

“¿Cuándo existe o no lo que llamamos verdadero o falso?”
Aristóteles

2.1. Introducción

En el libro de Buch (2005), cuando trata sobre los modelos, describe a los modelos deterministas describe que todo sistema modelable matemáticamente debe poder ser definido dando valores a un número arbitrario de variables significativas desde el punto de vista de la estructuración significativa del sistema. Idealmente, un número de estos valores debe ser suficiente como para designar el estado de forma unívoca, donde un estado de tal sistema es un conjunto de valores de todas esas variables.

En muchos sistemas de interés tecnológico, el número de estas variables es relativamente reducido y, además, están relacionadas entre sí mediante ecuaciones matemáticas que representan las relaciones causales entre variables y describen el comportamiento de tales sistemas. Por razones matemáticas, las soluciones posibles de tales ecuaciones están enteramente determinadas por las condiciones iniciales y las condiciones de contorno: la historia del sistema y sus alrededores determinan lo que puede ocurrir y no queda ningún espacio para el azar. Las variables descritas por este tipo de modelos se denominan variables deterministas. Por otro lado, las ecuaciones que relacionan las variables entre sí y que describen fenómenos regidos por una causalidad estricta y conocida, se conocen como modelos determinísticos.

La propuesta de obtener como objeto tecnológico una configuración óptima para reactores industriales de hidrotratamiento en destilados medios, a través de la síntesis de reactores químicos, se apoya en la acción de encontrar una configuración factible que satisfaga un

conjunto de metas y especificaciones. Esto implica que definidas las entradas del proceso (por ejemplo, el caudal y la composición de alimentación), seleccionados los tipos de reactores que se emplearan y su ubicación en el diagrama de flujo, así como también especificados los productos deseados, el problema de síntesis determina el arreglo óptimo de equipos y sus interconexiones que transforman las entradas en los productos finales.

El empleo de la programación matemática para abordar el problema de síntesis consiste básicamente de tres pasos (Grossmann, 1996). El primer paso consiste en postular una superestructura, entendida como una representación gráfica del problema que incluye todas las posibles alternativas de diseño, de las cuales será seleccionada la solución óptima. Una vez que esta representación ha sido construida, el segundo paso consiste en transformarla en una representación matemática. Cada elemento de la superestructura se traduce en ecuaciones de diseño y las interconexiones entre las unidades en flujos de materia y/o energía o señales. El programa matemático generalmente involucra variables discretas para la selección de la configuración del proceso y variables continuas, las cuales representan matemáticamente las condiciones de operación del proceso. El tercer paso involucra la solución de la formulación matemática propuesta, que proporciona los valores óptimos para las variables de diseño y de operación. El desarrollo de este problema puede ser formulado empleando programación no lineal entera mixta.

En este capítulo, se presentan las bases para un modelo de síntesis de reactores a través de un planteamiento determinista de programación no lineal entera mixta propuesto para la optimización de la distribución de catalizadores en hidrotratamiento de destilados medios, en los reactores de lecho fijo de flujo descendente, utilizados en el hidrotratamiento de destilados medios.

Para este fin, se analizarán las características de los problemas de optimización y simulación de los reactores utilizados en el proceso de hidrotratamiento de destilados medios o gasóleos, encontrados en la literatura actual.

2.2. Planteamiento de la síntesis óptima de redes de reactores para hidrotratamiento en destilados medios

Con el enfoque creciente para reducir el contenido de azufre y aromáticos en los combustibles, el proceso de hidrotratamiento se hace cada día más importante en las refinerías. Existen diferentes tecnologías para la remoción de azufre y aromáticos, y una de las más usadas es el proceso donde se le agrega hidrógeno al combustible para su remoción. En el trabajo de Song y Ma (2003) se muestran las cuatro tendencias principales que se están desarrollando para desulfuración y desaromatización profunda. Estas tendencias son: la mejora de la actividad del catalizador, a través de la formulación de nuevos catalizadores; la adaptación de la reacción y de las condiciones del proceso; el diseño de nuevas configuraciones de reactores y el desarrollo de nuevos procesos.

En la parte de diseño de configuraciones de reactores nuevos, Song y Ma muestran diferentes propuestas para el diseño de reactores industriales. Una de las propuestas para el diseño del reactor industrial es colocar en un único reactor diferentes tipos de catalizadores, el cual puede ser operado en flujo en co-corriente y en flujo en contra-corriente. Esta idea también había sido propuesta por Sie (1999), que propuso diferentes configuraciones para reactores industriales de hidrotratamiento de destilados medios.

En función de que una de las tendencias planteadas a desarrollar en el diseño de reactores de hidrotratamiento es la de diseño de nuevas configuraciones de reactores, en este trabajo se plantea a través del enfoque de síntesis de procesos, el desarrollo de una metodología que permita obtener una propuesta de la mejor configuración de lechos catalíticos con dos tipos de catalizadores diferentes para un reactor de hidrotratamiento de destilados medios.

En esta sección se realiza un recorrido por los tipos de modelos matemáticos para reactores. El objetivo común de estos modelos es representar matemáticamente el reactor de la mejor manera posible, tal que permita realizar análisis sobre los resultados del mismo para la toma de decisiones sobre el diseño o cambios de operación en el mismo.

2.2.1. Planteamiento determinista

En un problema de síntesis de un proceso, se desea representar el proceso en un lenguaje matemático, de manera que el objetivo sea incluir explícita o implícitamente una familia de diagramas de flujos, los cuales todos son potenciales candidatos para la solución óptima.

Al haber desarrollado una representación de un problema en particular, la pregunta inmediata a considerar es cómo buscar la estructura del diagrama de flujo óptima. Una de las estrategias más utilizadas para ésta búsqueda es la representación de árbol, mediante el cual se puede descomponer la solución del problema analizando una secuencia de nodos en el árbol. Cada nodo en el árbol tendrá variables de diseño y a su vez puede incluir los costes de la unidad del proceso, dependiendo de la función objetivo propuesta en el problema.

En esta representación, se tiene un nodo raíz o nodo inicial, nodos intermedios y nodos terminales, para los cuales la ruta desde uno de ellos hasta el nodo raíz define una solución completa. Para cualquier nodo particular en el árbol, se pueden obtener las variables de diseño y/o los costes parciales de la unidad, los cuales están dados por la suma de los costes de los nodos previos involucrados en la ruta que comenzó en el nodo raíz. A medida que el coste parcial aumenta monótonicamente, o una variable de diseño no cumple con una restricción a lo largo de cualquier ruta en el árbol, y la función objetivo es de minimización, se tienen las siguientes propiedades:

- Para un nodo intermedio del árbol, el coste parcial de la unidad y/o el valor de la variable de diseño, debe ser menor que el límite inferior del coste y/o el valor de la variable de diseño, de cualquiera de los nodos siguientes. Esto ocurre debido a que el nodo siguiente incurriría a un coste adicional.
- Para un nodo terminal, el coste total es un límite superior del problema original. Igual es el caso, si se estudia una variable de diseño. Esto resulta del hecho que un nodo

terminal define una solución en particular, para el problema global, puede ser o no ser una solución óptima.

Basado en estas propiedades, se puede cortar cualquier nodo del árbol, cuyo valor parcial sea mayor o igual que el valor actual del límite superior. Además de estas reglas de los valores límites, también se necesita especificar el orden en el cual los nodos serán enumerados o seleccionados, en otras palabras, se aplica una regla de selección de nodos.

Las estrategias de búsqueda para la selección de los nodos, se han desarrollado dos opciones:

- Primero en profundidad¹⁰: en esta estrategia se lleva a cabo una bifurcación en el nodo creado más recientemente. Cuando el nodo ya no puede ser expandido, se da marcha atrás al nodo cuyo nodo sucesor no ha sido examinado. Ver figura 2.1.

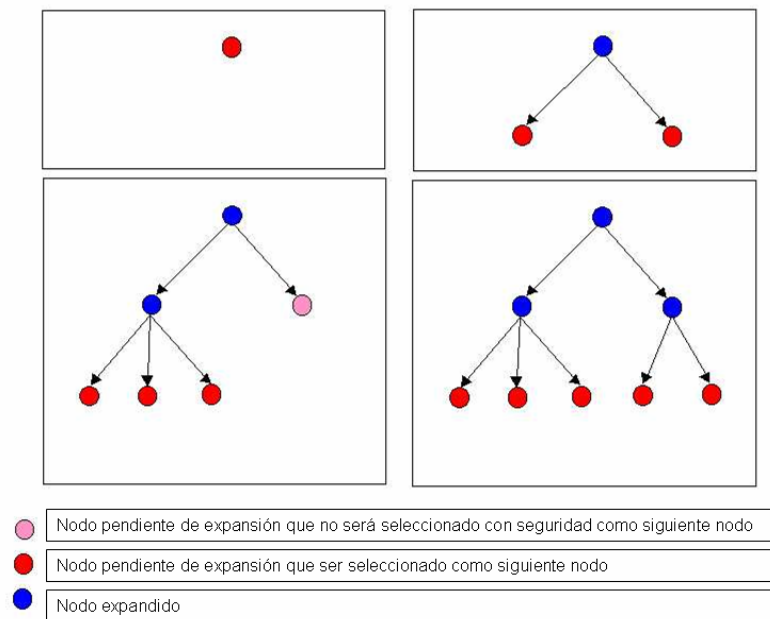


Figura 2.1.- Búsqueda primero en profundidad

¹⁰ Depth-first

- Primero en anchura¹¹: en esta opción se selecciona el nodo con el valor parcial menor y se expanden todos los nodos sucesores. Ver figura 2.2.

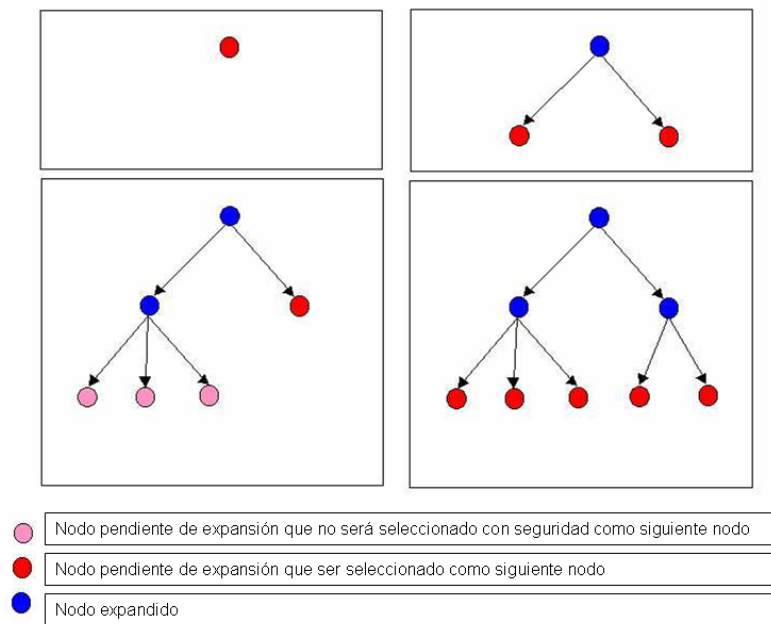


Figura 2.2.- Búsqueda primero en anchura

2.2.2. Modelos de optimización

El planteamiento de un modelo de optimización en el diseño y operación de reactores trifásicos de lecho fijo de flujo en co-corriente, debe contener una formulación de una función objetivo apropiada, además de una descripción matemática del reactor a estudiar.

Floudas (1995), hizo un breve resumen de los diferentes enfoques desarrollados sobre síntesis y selección de reactores, en donde se muestra que se han desarrollado enfoques con criterios gráficos y

¹¹ Breadth-first

analíticos, en los cuales se consideran reactores de mezcla completa y flujo pistón, homogéneos, obteniéndose la selectividad y el rendimiento óptimo en los reactores. En estos estudios también se han incluido corrientes de recirculación y desvío, considerando sistemas reactivos complejos.

Grossmann et al. (2000), expone dos estrategias importantes de programación matemática para el diseño y síntesis de redes de reactores, que son, la optimización de superestructuras y el enfoque *targeting*.

Himmelblau et al. (2001), explican que la optimización de reactores puede estar representada por ecuaciones algebraicas, ecuaciones diferenciales ordinarias y ecuaciones diferenciales parciales, pero, además, va a depender del número y naturaleza de las fases presentes en el reactor, el método de remoción o suministro de calor, la configuración geométrica, características de la reacción y las características del catalizador.

De los diferentes trabajos desarrollados en optimización de redes de reactores utilizando la estrategia de superestructura, se han desarrollado diferentes modelos. Chitra y Goving, (1981, 1985) desarrollaron un modelo de reactores de flujo pistón con recirculación, donde la función objetivo se basó en maximizar los rendimientos de la reacción. Achenie y Biegler, (1986, 1988), obtuvieron un modelo de una combinación de reactores de modelo dispersión axial en serie-paralelo, y la función objetivo se basó en maximizar los rendimientos de la reacción tal que permita obtener la mejor estructura de reactores, el tipo de reactor y la cantidad de calor que de ser suministrado o retirado del sistema. Los investigadores Kokossis y Floudas, (1990, 1991, 1994), modelaron una superestructura de redes de reactores isotérmicos y no isotérmicos de flujo pistón y mezcla completa, siendo la función objetivo maximizar los rendimientos tal que permita obtener la mejor disposición de los reactores, utilizando como formulación matemática la MINLP¹². De igual modo, Marcoulaki y Kokossis, (1996) aplicaron la formulación matemática la MINLP para obtener un modelo de una red de reactores de flujo pistón y mezcla

¹² Programación no lineal entera mixta (Mixed Integer NonLinear Programming, MINLP)

completa, donde la función objetivo se basó en minimizar los efectos de no convexidades del sistema.

Según Floudas, (1995), considera que a pesar de la importancia que tienen los reactores químicos en los procesos de ingeniería, muy pocos procedimientos sistemáticos han sido propuestos para la síntesis de redes de reactores. Una de las principales razones de la falta de estrategias de optimización para redes de reactores, es la complejidad que se obtiene al desarrollar estos tipos de problemas. La mayoría de los estudios generados, consideran reactores simples con un modelo de mezclado específico y enfocado al estudio del efecto de la distribución de temperatura, distribución al tiempo de residencia y la dilución del perfil de catalizador.

2.2.2.1. Formulación de la programación matemática

En general, existen diferentes vías en las cuales se pueden desarrollar métodos algorítmicos¹³ para síntesis de procesos, la diferencia está en la representación del problema en particular que sea usada. En esta representación, el objetivo es incluir explícita o implícitamente una familia de diagramas de flujos, los cuales sean potenciales candidatos para la solución óptima. Dependiendo de cual es la representación del problema en particular que sea usada, se tendrá diferentes técnicas de búsquedas. En la aplicación de la formulación de programación matemática MINLP, se tiene un problema de posibles combinaciones de diferentes unidades de procesos y posibles interacciones entre los flujos de materia y los flujos de energía, cuya representación e interacción puede ser muy compleja.

La formulación de programación matemática es un problema de optimización discreto-continuo, la cual cuando es representado de forma algebraica genera un problema de optimización entero-mixto que tiene la siguiente forma:

¹³ Definiéndose como una lista de instrucciones donde se especifica una sucesión de operaciones necesarias para resolver cualquier problema de un tipo dado.

$$\begin{aligned}
& \min Z = f(x, y) \\
& \text{sa.} \quad h(x, y) = 0 \\
& \quad g(x, y) \leq 0 \\
& \quad x \in X \subseteq \mathbb{R}^n \\
& \quad y \in \{0,1\}^m
\end{aligned} \tag{2.1}$$

donde $f(x, y)$ es la función objetivo, $h(x, y) = 0$ son las ecuaciones que describen el comportamiento del sistema, como, por ejemplo, las ecuaciones de balance de masa, balance de energía y ecuaciones de diseño, y $g(x, y) = 0$ son las desigualdades que definen las especificaciones o las restricciones del sistema.

Las variables x son continuas y generalmente corresponden a variables de diseño o de operación, mientras que y son las variables discretas, las cuales generalmente son restricciones que toma valores de 0 – 1 para definir la selección de un equipo o de una acción.

La formulación (2.1) contiene un número de problemas de diferentes tipos de optimización, por consideración apropiada o eliminación de sus elementos. Si el grupo de variables enteras está vacío y la función objetivo y las restricciones son lineales, entonces el problema es de programación lineal¹⁴ (LP). Si el grupo de variables enteras está vacío y existen términos no lineales en la función objetivo y/o en las restricciones, entonces el problema es de programación no lineal¹⁵ (NLP). Si el grupo de variables enteras no está vacío, las variables enteras participan linealmente y pueden ser separadas de las variables continuas y la función objetivo y las restricciones son lineales, entonces el problema es de programación lineal entera mixta¹⁶ (MILP). Si el grupo de variables enteras no está vacío, y existen términos no lineales en la función objetivo y/o en las restricciones, entonces el problema es de programación no lineal entera mixta¹⁷ (MINLP).

¹⁴ Linear Programming (LP)

¹⁵ Non Linear Programming (NLP)

¹⁶ Mixed Integer Linear Programming (MILP)

¹⁷ Mixed Integer Non Linear Programming (MINLP)

2.2.2.2. Métodos de solución para problemas MINLP deterministas

Los problemas de LP tienen la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} \min Z &= c^T x \\ \text{sa.} \quad Ax &\leq b \\ x &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

El método estándar para resolver los problemas de programación lineal es el de algoritmo simplex revisado, el cual se encuentra una amplia documentación en Chvatal, (1983). También pueden ser abordados por los métodos de punto interior, los cuales permiten resolver problemas muy grandes debido a su complejidad polinomial, (Lustig et al., 1994).

Los problemas de NLP toman la siguiente forma general:

$$\begin{aligned} \min Z &= f(x) \\ \text{sa.} \quad h(x) &= 0 \\ g(x) &\leq 0 \\ x &\in X \subseteq \mathbb{R}^n \end{aligned} \quad (2.3)$$

Se puede encontrar una amplia documentación en Bazaara et al., 1994, Nemhauser y Wolsey 1999, Biegler y Grossmann 2002. Estos problemas pueden ser resueltos a través de algoritmos de programación cuadrática sucesiva¹⁸ (SQP), (Schittowski, 1982) o a través del método del gradiente reducido, (Murtagh y Saunders, 1982).

Los códigos más conocidos y desarrollados para este tipo de problemas son el MINOS¹⁹, el CONOPT²⁰ y el SNOPT²¹, de los

¹⁸ Programación Cuadrática Sucesiva. (Successive Quadratic Programming, SQP)

¹⁹ Programa de problemas de optimización no lineales de gran tamaño.

²⁰ Programa de problemas de optimización no lineales con restricciones altamente no lineales.

cuales los dos primeros se basan en el método del gradiente reducido y el tercero se basa en el método de programación cuadrática sucesiva.

Los problemas de MILP se pueden escribir de forma general como:

$$\begin{aligned} \min Z &= c^T x + d^T y \\ \text{sa.} \quad Ax + By &\leq b \\ x &\in X \subseteq \mathbb{R}^n \\ y &\in \{0,1\}^m \end{aligned} \quad (2.4)$$

los cuales pueden ser resueltos en métodos de solución tales como el de ramificación y acotamiento²², basado en el método de LP simplex (Nemhauser y Wolsey, 1999; Wolsey, 1998; Caballero y Grossmann, 2007), el cual consiste en una enumeración de tipo árbol, donde el subproblema de programación lineal es resuelto en cada nodo, y es tratado basándose en las propiedades de corte o podado, como lo son, las reglas a prioridad, que determinan el orden en el cual el árbol debería ser desarrollado y las reglas adaptativas, que escogen el nodo usando información del estado de los nodos activos. Estos métodos han sido mejorados a través de las técnicas de planos secantes, (Balas et al., 1993), los cuales producen límites inferiores más cercanos al óptimo. Se han desarrollado códigos para problemas de LP y MILP, los cuales están disponibles comercialmente, siendo los más conocidos el CPLEX²³, XPRESS²⁴ y el OSL²⁵.

La formulación para los problemas de MINLP puede ser escrito de la forma:

²¹ Un algoritmo de SQP para problemas de Optimización con restricciones de gran escala.

²² Branch and bound. (BB)

²³ Programa que viene de la combinación de la letra "C" del lenguaje de programación, y la palabra "Simplex" del método de programación lineal simples.

²⁴ Programa de programación lineal y entre mixta.

²⁵ **Librerías de Subrutinas de Optimización. (Optimization Subroutine Library, OSL)**

$$\begin{aligned}
\min Z &= f(x, y) \\
\text{sa.} \quad &h(x, y) = 0 \\
&g(x, y) \leq 0 \\
&x \in X \subseteq \mathfrak{R}^n \\
&y \in \{0,1\}^m
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Para resolver problemas del tipo de la formulación (2.5), en la literatura se encuentran diferentes técnicas de descomposición y de aproximación, entre las cuales se encuentra:

- La Descomposición de Benders Generalizada (GBD)²⁶, el cual desarrolla dos secuencias de límites superior e inferior actualizados que convergen en un número finito de iteraciones. El límite superior corresponde a la solución del subproblema de las variables x donde es fijado las variables y , mientras que el límite inferior esta basado en la descomposición primal – dual.
- La Descomposición de Dantzig – Wolfe (DWD)²⁷, la cual optimiza el problema en sucesivos subproblemas dentro de la región factible hasta obtener el óptimo. Se utiliza cuando las restricciones complican la solución. El problema lineal lo descompone en un problema maestro y en subproblema. El problema maestro representa una combinación lineal de las soluciones y las restricciones y el subproblema genera nuevas soluciones.
- La Relajación Lagrangiana se utiliza en situación semejante a la técnica de descomposición de Dantzig – Wolfe, el cual se formula un subproblema igual pero el problema maestro es sustituido por su problema dual.
- La Descomposición Cruzada Generalizada (GCD)²⁸ utiliza simultáneamente información del subproblema primal – dual y el

²⁶ Generalized Benders Decomposition

²⁷ Dantzig – Wolfe Decomposition

²⁸ Generalized Cross Decomposition

problema maestro, utilizando las ventajas de la descomposición de Benders generalizada y la de Dantzig – Wolfe.

- La Aproximación de Ramificación y Acotamiento (BB)²⁹: la cual comienza resolviendo una relajación continua del problema MINLP y posteriormente representa una numeración implícita, donde el subgrupo de variables 0 – 1 es fijado en cada nodo. El límite inferior corresponde a una solución de un problema NLP en cada nodo y este es usado para expandir el nodo con valor del límite inferior menor (numeración primero en anchura), o es usado para eliminar nodos si el límite inferior supera el límite superior actual (numeración primero en profundidad). Si la relajación continua NLP del problema MINLP tiene solución para la variables binarias 1 – 0, entonces el algoritmo BB termina en ese nodo.
- La Aproximación Exterior (OA)³⁰ es muy utilizada en problemas con desigualdades no lineales, la cual crea una secuencia de límites superiores e inferiores como en el algoritmo GBD, pero la diferencia está en el uso de la información primal, la cual es la solución del problema límite superior, con el fin de linealizar la función objetivo y las restricciones alrededor de este valor. El límite inferior de la aproximación exterior está basada en la acumulación de los valores de la función objetivo y de las restricciones linealizadas, alrededor de los puntos de solución primal generalizados.
- La Aproximación Exterior con Relajación de Igualdad, (OA/ER)³¹ extiende la OA para manejar restricciones de igualdad no lineales por relajación de estas restricciones en desigualdades de acuerdo al signo de sus multiplicadores asociados.
- La Aproximación Exterior con Relajación de Igualdad y Penalti Aumentado (OA/ER/AP)³² introduce una función de penalti aumentado en el subproblema de límite inferior de la aproximación OA/ER.

²⁹ Branch and Bound

³⁰ Outer Approximation

³¹ Outer Approximation with Equality Relaxation

³² Outer Approximation with Equality Relaxation and Augmented Penalty

- La Aproximación Exterior Generalizada (GOA)³³ extiende el algoritmo de aproximación exterior con la diferencia del tratamiento de las infactibilidades, una nueva formulación del problema maestro, el cual considera las infactibilidades explícitamente, y el tratamiento unificado de funciones de penalti exactas.

Uno de los códigos comerciales conocidos para problemas de tipo MINLP es el DICOPT³⁴, que es una implementación del método de aproximación exterior en el sistema GAMS. El DICOPT esta basado en extensiones del algoritmo de aproximación exterior con estrategias de relajación de igualdad.

2.2.3. Modelos de simulación

Los modelos de optimización permiten un menor nivel de detalle en el modelado de los equipos que los modelos de simulación. Sin embargo, estos últimos no son los más idóneos para ser utilizados, si se desea decidir entre un número elevado de alternativas, ya que es preciso evaluarlas una por una.

Grossmann et al, 2000, explican la importancia y relación entre la selección del nivel de detalle del modelo de optimización y el problema de síntesis y diseño a abordar y que pueden ser clasificados en tres principales clases:

- Modelos agregados³⁵. Este modelo se refiere a una representación de alto nivel en el cual el diseño o el problema de síntesis esta ampliamente simplificado por aspectos u objetivos que tienden a dominar el problema y lo hacen manejable. Uno de los trabajos desarrollados bajo este esquema es el de Balakrishna y Biegler, 1992, donde se desarrolla un modelo de redes de reactores para maximizar el rendimiento.

³³ Generalized Outer Approximation

³⁴ Optimizador continuo y discreto (Discrete and Continuous Optimizar, DICOPT)

³⁵ Aggregated models

- Modelos simplificados³⁶. Este modelo se refiere a representaciones de estructuras detalladas, que involucran optimización de costes, pero en el cual el comportamiento de la unidad es obtenido a través de un modelo simple no lineal, de manera de reducir los costes computacionales y tiempos de respuestas del modelo. Ejemplo de este tipo de modelos son los aplicados para obtener un diagrama de flujo óptimo de un proceso, (Yee et al., 1990; Ciric y Floudas, 1991; Kocis y Grossmann, 1987; Türkay y Grossmann, 1996).
- Modelos rigurosos³⁷. Estos modelos son también muy detallados a nivel de la superestructura, pero además contienen modelos complejos y rigurosos para predecir el comportamiento de las unidades involucradas. Los trabajos desarrollados en esta área están enfocados al desarrollo de síntesis de secuencias de destilación, se destacan los de Smith y Pantelides, (1995) y el de Barttfeld (2003).

En función de lo anteriormente expuesto pueden existir diferentes estrategias de solución que pueden ser usados en los modelos de diseño y síntesis de programación matemática. Las dos estrategias de solución más comunes son: la optimización simultánea y la optimización secuencial. En la estrategia de optimización simultánea el modelo sencillo es optimizado al mismo tiempo. En la estrategia de optimización secuencial se resuelve a través de una sucesión de subproblemas, incrementándose el nivel de detalle.

2.3. Conclusiones

En este capítulo se han presentado los conceptos básicos que serán utilizados en el desarrollo de una configuración óptima de distribución de catalizadores para reactores de hidrotratamiento de destilados medios desde un enfoque determinista, ya sea para la simulación o para la optimización del mismo.

Se propone una configuración óptima para reactores industriales de hidrotratamiento en destilados medios, a través de la síntesis de

³⁶ Short cut models

³⁷ Rigorous models

reactores químicos, tal que las acciones a seguir encuentren una configuración factible que satisfaga un conjunto de metas y especificaciones.

Considerando la configuración óptima de reactores el objeto tecnológico a obtener, se pretende seguir las acciones propuestas por Grossmann (1996), las cuales están divididas en tres pasos y a su vez se puede realizar una analogía con las acciones tecnológicas, ya mencionadas en la introducción del presente trabajo y escrito por Buch (2005). El primer paso de Grossmann es la postulación de una superestructura, el cual consiste en realizar un análisis para la concepción del objeto tecnológico. El segundo paso es la transformación en una representación matemática, en la cual estaríamos en la etapa de fabricación del objeto tecnológico y la tercera y última etapa de Grossmann es la solución de la formulación matemática, en la cual se le daría el uso al objeto tecnológico.

Revisando en la literatura las tendencias de las nuevas configuraciones de reactores para la hidrodeshulfuración de destilados medios, una de las propuestas sugeridas por Song y Ma (2005) es colocar en un único reactor diferentes tipos de catalizadores el cual puede ser operado en flujo co-corriente descendente.

Por otro lado, en este capítulo se muestra el basamento de una programación matemática a través de un planteamiento determinista, siendo una de las estrategias más utilizadas es la representación de árbol, mediante el cual se puede descomponer la solución del problema analizando una secuencia de nodos. Cada nodo en el árbol tendrá variables de diseño y a su vez puede incluir los costes de la unidad del proceso, dependiendo de la función objetivo propuesta en el problema.

Adicionalmente en este capítulo se describe los tipos de modelos matemáticos de simulación, en los cuales se destacan tres principales clases que son: los modelos agregados, los modelos simplificados y los modelos rigurosos.

3. PLANTEAMIENTO ESTOCÁSTICO DE LA SÍNTESIS ÓPTIMA DE REDES DE REACTORES PARA HIDROTRATAMIENTO EN DESTILADOS MEDIOS

*“¿Hasta qué punto dependen los conocimientos
-y la teoría misma del conocimiento- de valores
subyacentes a la actividad cognoscitiva?”*
Briceño, J.

3.1. Introducción

En muchos casos de gran importancia tecnológica, el sistema a modelar posee un conjunto de variables que no son conocidas en forma suficientemente precisa o contienen componentes impredecibles que dependen inherentemente de la intervención del azar. Estos sistemas también se pueden modelar matemáticamente, pero en este caso se usa ampliamente uno de los conceptos centrales de la teoría de las probabilidades, el de una variable estocástica (Buch, 2005).

Una variable estocástica es aquella que puede tomar un valor comprendido entre ciertos límites, pero para la cual no hay una necesidad causalmente determinada de que tenga cierto valor: sólo se sabe asociar a ese valor la probabilidad de que, si medimos la propiedad en cuestión, obtendremos ese resultado.

Las empresas de hoy operan en un constante cambio y en ambientes de alto riesgo, donde factores tales como el mercado y la tecnología están rodeados de incertidumbre.

Cuando se habla de diseño de un proceso, los ingenieros que tienen a su cargo el diseño del proceso y de los equipos, deben considerar algunos aspectos importantes tales como: (1) la capacidad del proceso debe ser capaz de poder satisfacer los cambios de demanda incierta, (2) pueden ocurrir avances tecnológicos, (3) alguno de los equipos de procesos pueden ser expandidos o cambiados, en respuesta a los cambios ambientales.

Todos estos factores pueden afectar las decisiones a considerar para un diseño futuro.

En el área de diseño de procesos bajo incertidumbre, se puede encontrar diversos trabajos con diferentes enfoques que han contribuido a resolver problemas de diseño de procesos teniendo parámetros bajo incertidumbre. Pistikopoulos et al (1996) presentaron un modelo de diseño que considera parámetros estocásticos y propone una aproximación basada en descomposición para su solución. Sahinidis y Ahmed (1998) desarrollaron un modelo de un proceso químico para la planificación de materia prima, precio de venta de productos y disponibilidad de los reactivos, formulado como un problema de MILP cuya solución fue realizada a través de una programación estocástica en dos etapas. Pistikopoulos et al (1999), desarrollaron un modelo que incluye el criterio de mínima pérdida de calidad del producto para lograr una mayor ganancia del proceso. Este modelo fue aplicado a diferentes casos. Linke y Kokossis (2003) presentaron un trabajo donde se desarrolló una estructura para optimización estocástica aplicada a un sistema de reacción – separación, donde el método de solución aplicado fueron las técnicas de recocido simulado y búsqueda tabú. Este trabajo muestra que con estas técnicas se puede trabajar con superestructuras de gran tamaño. También se pueden ver los trabajos presentados por Biegler y Rooney (2003); Westerberg et al, (2003); Pistikopoulos et al, (2005, 2005).

En el presente capítulo se exponen las bases que permiten obtener una propuesta de la mejor estructura en la que se deba colocar la combinación del lecho catalítico en el reactor de hidrotratamiento de destilados medios, tal que minimice el consumo de hidrógeno, los costes de catalizador y del reactor y la vida útil del catalizador, considerando como parámetro de incertidumbre, el modo de operación del flujo volumétrico que alimenta al reactor, de manera que genere la mejor propuesta para el diseño del equipo.

3.2. Modelado de la incertidumbre

La mayoría de los problemas de programación matemática determinista tienen una formulación en términos de ecuaciones

algebraicas, generándose herramientas de lenguaje de modelado algebraico para estos tipos de problemas. Los lenguajes de modelado matemática proveen la facilidad en el manejo del modelo matemático y de sus datos y permite el uso de un gran número de métodos de resolución.

La programación matemática estocástica, al igual que la programación matemática determinista, tiene una formulación en términos de ecuaciones algebraicas, pero es utilizada cuando los valores de algunos de los parámetros del modelo empleado para obtener la solución del problema dependen de factores o eventos que puede ocurrir al azar. El camino seguido para esta programación es establecer diferentes escenarios para su estudio y toma de decisiones. Un método utilizado es el análisis estándar de escenario por escenario, en donde el sistema es optimizado independientemente para cada escenario, observando las diferentes respuestas óptimas del sistema y las tendencias de los resultados. Este método provee información que permite tomar una decisión para una primera etapa del estudio, pero el resultado será válido para uno o una muy pequeña proporción de los escenarios considerados.

Cuando se desarrolla un método para considerar una programación matemática estocástica, el grupo total de escenarios puede ser combinado en un árbol equivalente de opciones, el cual describe el desarrollo de la incertidumbre de los eventos que se estén estudiando. Este tipo de modelado es una técnica muy potente para la toma de decisiones, ya que permite la representación de la incertidumbre de los parámetros del problema, pero tiene el inconveniente de elevar exponencialmente el tamaño del problema, lo que en algunos casos puede comprometer la viabilidad de la resolución.

La representación de la estocasticidad se realiza mediante un árbol equivalente de opciones que modela la incertidumbre, permitiendo así la incorporación de la aleatoriedad dentro del proceso de decisión. En la figura 3.1 se muestra una representación de la generación de un árbol equivalente de opciones. Se asignan probabilidades a la ocurrencia de cada valor, y se calcula la probabilidad de la ocurrencia de nodos consecutivos a la vez.

La incertidumbre se modela mediante la metodología de análisis de escenarios. La optimización consiste en encontrar el mejor diseño a partir de unos escenarios dados por parámetros estocásticos en función de la flexibilidad de operación a considerar para el diseño.

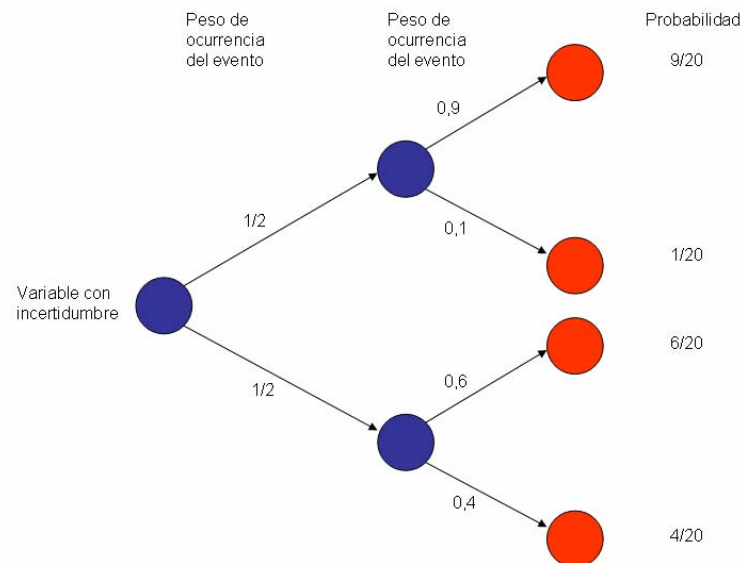


Figura 3.1.- Árbol equivalente de opciones

Según Escudero et al., (2000), una opción puede ser definida como la representación de la posible evolución de un sistema hacia un estado futuro. Cada opción, mostrará la hipotética situación de cada parámetro constitutivo de un sistema para cada periodo de un determinado horizonte de planificación. Aplicado al diseño de procesos, se puede aclarar que la opción mostrará la hipotética situación de cada parámetro constitutivo de un sistema para cada determinado modo de operación del equipo y por lo tanto del proceso. Por lo tanto, se puede decir que, a cualquier trayectoria que parta desde un nodo inicial hasta uno de los nodos finales se le denomina opción. Las decisiones de las incertidumbres son representadas por las ramas que salen de los diferentes nodos del árbol.

Un nodo de decisión es un punto en el que se debe tomar una decisión y de éste nodo salen las posibles ramas de decisión o las diferentes opciones posibles, y cada opción está asociada a la probabilidad de ocurrencia del mismo. Las probabilidades de las ramas provenientes de un mismo nodo, suman la unidad y un conjunto de nodos de opciones sucesivas corresponde a un escenario. En función de lo anteriormente expuesto, se plantea el estudio de la incertidumbre a través del comportamiento de los escenarios propuestos y que se evaluarán mediante un número discreto de alternativas de decisión. Uno de los criterios utilizados para seleccionar una opción bajo incertidumbre es el del valor esperado, el cual es la suma ponderada del factor de ponderación correspondiente a la alternativa de decisión. Este factor de ponderación es la probabilidad de ocurrencia de la opción.

La definición de un árbol representativo de opciones de decisión puede hacerse de diferentes maneras. Las más comunes son: (1) que el usuario defina todos los escenarios, (2) que el usuario defina el conjunto de escenarios, pero un método estadístico selecciona un subconjunto de ellos a fin de plantear un modelo de menores dimensiones y tiempo de cálculo más reducido, y (3) que el usuario defina un escenario básico y la variabilidad de los parámetros y el sistema informático genere el árbol de alternativas de decisión.

3.2.1. Tipos de parámetros con incertidumbre para problemas de diseño

El trabajo publicado por Biegler y Rooney (2003), explica los diferentes tipos de información con incertidumbre para problemas de diseño según el origen del mismo. Los clasifica en dos tipos:

- Parámetros desconocidos: estos son los parámetros que aunque se conozcan las regiones de validez y los valores esperados, son valores exactos no conocidos para el caso problema de diseño. Ejemplo de estos, son los parámetros determinados experimentalmente pero cuyas medidas contienen errores.
- Parámetros variables: estos no son conocidos en la etapa de diseño, pero sus valores pueden ser previstos mediante

métodos estadísticos que proporcionan sus valores esperados y sus desviaciones típicas, pudiendo ser medidos a posteriori, una vez que la planta está diseñada, construida y funcionando. Ejemplos de estos son los flujos de la alimentación y las demandas de los productos.

El trabajo desarrollado por Westerberg et al., (2003) expone que existen dos tipos de aproximaciones para el modelado de la disciplina de toma de decisión bajo incertidumbre, en los problemas de diseño. La primera es la programación estocástica multietapa con recurso y la segunda son los procesos de decisión Markov. Para Ramos y Cerisola (2004), además de las aproximaciones mencionadas anteriormente, se encuentra una tercera más básica, la cual sería la programación estocástica bietapa.

Tanto el programa estocástico bietapa y multietapa con recurso, resultan de problemas que envuelven una secuencia de decisiones con el tiempo y/o el espacio, y las decisiones pueden responder a resultados que no son conocidos a priori. El recurso es la capacidad de tomar una acción correctora después de que un suceso aleatorio haya ocurrido. Los problemas de programación estocástica son usualmente reformulados en problemas equivalente determinísticos (Fraginière y Gondzio, 2005) de grandes dimensiones, el cual posteriormente es subdividido en pequeños y manejables subproblemas. Los problemas de decisión de Markov, consideran un modelo de decisión secuencial elaborado bajo incertidumbre y tomando en cuenta tanto las decisiones actuales como las decisiones futuras de oportunidades.

En el trabajo desarrollado por Ramos y Cirola (2004), se menciona que existen diferentes planteamientos generales de resolución para la toma de decisión en los problemas estocásticos, los cuales se mencionan a continuación:

- Planteamiento de espera y observa³⁸. Esta aproximación se aplica resolviendo el problema para cada escenario posible y se toma la decisión una vez que se ha resuelto la incertidumbre. Un caso particular es el escenario para el valor medio de los

³⁸ Conocido también como wait and see o scenario analysis o what if analysis

parámetros. Las decisiones son diferentes para cada escenario y la solución de un escenario puede ser infactible en otro.

- Planteamientos heurísticos³⁹. Esta aproximación es utilizada cuando los cálculos de los modelos matemáticos son muy complejos y se busca obtener una buena solución de un problema, sin que se garantice la optimalidad de la solución final. Esta aproximación sí permite realizar análisis para determinar planes robustos y planes flexibles. Los primeros son planes cuyas decisiones forman parte de los planes óptimos bajo numerosos escenarios. Los segundos, ocurren cuando las decisiones que componen un plan pueden ser modificadas ajustado a la resolución de cada incertidumbre.
- Planteamientos de aquí y ahora⁴⁰. Esta aproximación se aplica a problemas donde se deben tomar decisiones basándose en información previa, existente o supuesta, sobre situaciones futuras sin realizar observaciones adicionales. Esta aproximación resuelve problemas estocásticos utilizando una secuencia de decisiones en el tiempo, lo que generará las decisiones de la primera etapa las cuales van a ser independientes del escenario que ocurra. Normalmente esta primera etapa agrupa a las variables que vinculan los costes de inversión asociados al problema y son tomadas en cuenta antes de resolver la incertidumbre. Este principio se denomina propiedad de implantabilidad o no anticipatividad de las decisiones. Las diferentes etapas que siguen después de la primera, pueden poseer parámetros aleatorios y son representados mediante el árbol de probabilidad o de escenarios. El árbol de probabilidad es la forma natural y explícita de representar la no anticipatividad de las decisiones. La determinación del árbol de probabilidad debe considerar las dependencias temporales y o espaciales que pudieran existir entre los parámetros aleatorios.

Existen diferentes formulaciones que permiten la resolución de problemas estocásticos, según el tipo de planteamiento realizado. El planteamiento de aquí y ahora es uno de los más interesante a

³⁹ Procedimientos de diseño intuitivo que no garantizan una solución óptima

⁴⁰ Conocido también como here and now

aplicar en los problemas de síntesis de procesos, ya que permite considerar las variables de diseño (parámetros conocidos, determinista) y variables de operación, lo cual serían situaciones futuras al diseño del equipo o del proceso, (suceso estocástico); lo que permitiría aplicar una acción preventiva en esta etapa del diseño, al considerar diferentes escenarios de condiciones de operación.

3.3. Formulación de la programación matemática

Tal como ya se explicó en el capítulo dos, la formulación de programación matemática determinista es un problema de optimización discreto-continuo, el cual cuando es representado de forma algebraica, genera un problema de optimización entero-mixto que tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \min Z &= f(x, y) \\ \text{sa.} \quad h(x, y) &= 0 \\ g(x, y) &\leq 0 \\ x &\in X \subseteq \mathfrak{R}^n \\ y &\in \{0,1\}^m \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde $f(x, y)$ es la función objetivo, $h(x, y) = 0$ son las ecuaciones que describen el comportamiento del sistema, por ejemplo, las ecuaciones de balance de masa, balance de energía y ecuaciones de diseño, y $g(x, y) = 0$ son las desigualdades que definen las especificaciones o las restricciones del sistema.

Las variables x son continuas y generalmente corresponden a variables de diseño o de operación, mientras que y son las variables discretas, las cuales generalmente son restricciones que toma valores de 0 – 1 para definir la selección de un equipo o de una acción.

La mayoría de los problemas de programación matemática determinista presentan una formulación en términos de ecuaciones algebraicas. Este tipo de formulación permite tiene la ventaja de

usar las facilidades que ofrecen el fácil manejo de los lenguajes de modelado algebraico.

En este orden de idea, una de las opciones para modelar problemas de optimización estocástica, es el uso de una formulación equivalente determinista para problemas estocásticos. Por lo que una formulación general para problemas estocásticos es la siguiente:

$$\begin{aligned} \min Z &= f(x, y, p) \\ \text{sa.} \quad h(x, y, p) &= 0 \\ g(x, y, p) &\leq 0 \\ x &\in X \subseteq \Re^n \\ y &\in \{0,1\}^m \\ p &\in (0,100) \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde se mantiene la formulación MINLP, como en el caso de los problemas determinísticos, pero aparece una nueva variable que es la que le da la incertidumbre o estocasticidad al problema, la cual toma valores de 0 - 100.

Este tipo de formulación tiene la ventaja de que es una de sus formas más simple para describir un proceso estocástico equivalente a uno discreto y se puede representar a través del árbol de escenarios extendiendo la incertidumbre sobre los periodos y/o los espacios.

Al igual que para problemas de MINLP deterministas, los problemas MINLP estocásticos pueden ser resueltos usando los siguientes métodos generales: de ramificación y acotamiento (BB), (Borchers y Mitchell, 1994; Stubbs y Mehrotra, 1999), la descomposición de Benders generalizada (GBD), (Nemhauser y Wolsey, 1999) y la de aproximación exterior (OA), (Duran y Grossmann, 1986; Piboleau y Domenech, 1988; Fletcher y Leyffer, 1994), tal como ya se explicó en el capítulo 2.

En el trabajo de Ramos y Cirola (2004) explica que la estructura de la matriz de restricciones, según sea el tipo de problema. Para una

optimización lineal bietapa, la representación matemática tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \min Z &= (c_1^T x_1 + c_2^T x_2) \\ \text{sa.} \quad A_1 x_1 &= b_1 \\ B_1 x_1 + A_2 x_2 &= b_2 \\ x_1, x_2 &\geq 0 \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde el vector x_1 pertenece a las variables de la primera etapa y x_2 pertenece a las variables de la segunda etapa, $A_1 \in \Re^{m_1 \times n_1}$ y $A_2 \in \Re^{m_2 \times n_2}$. Si se mantiene una búsqueda primera en profundidad de los nodos durante la generación del programa matemático, por lo que matriz correspondiente de coeficiente de las restricciones muestra una estructura triangular inferior por bloques dual jerarquizada. Este tipo de representación se muestra en la figura 3.2.

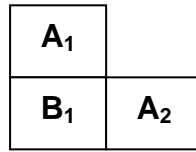


Figura 3.2.- Estructura de la matriz de coeficientes de las restricciones para un problema bietapa lineal

Para una optimización lineal multietapa de P etapas, la representación matemática tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \min Z &= \sum_{p=1}^P c_p^T x_p \\ \text{sa.} \quad B_{p-1} x_{p-1} + A_p x_p &= b_p \quad p = 1, \dots, P \\ x_p &\geq 0 \\ B_0 &\equiv 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

donde el vector x_p son las variables, las matrices $A_p \in \mathbb{R}^{m_p \times n_p}$ y B_p y los vectores b_p y c_p son conocidos. Si se mantiene una búsqueda primera en profundidad de los nodos durante la generación del programa matemático, la matriz correspondiente de coeficientes de las restricciones muestra una estructura en escalera o diagonal por bloques. Este tipo de representación se muestra en la figura 3.3.

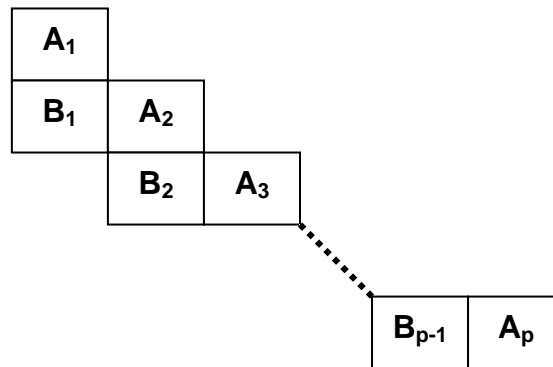


Figura 3.3.- Estructura de la matriz de coeficientes de las restricciones para un problema multietapa lineal

Otro punto importante en los problemas de optimización estocástica es la función objetivo, la cual es el valor de la parte correspondiente a las decisiones de la primera etapa más el valor esperado correspondiente a las siguientes etapas, si el problema es multietapa y a la segunda etapa si es bietapa.

Se le denomina valor de la solución estocástica⁴¹ a la diferencia entre la función objetivo del problema estocástico y la del problema determinista para el valor medio de los parámetros.

Otra definición importante es el valor esperado con información perfecta⁴², el cual es la suma ponderada para cada escenario de la función objetivo total sabiendo que dicho escenario va a ocurrir con certeza. También se tiene el valor esperado de la información

⁴¹ Value of stochastic solution (VSS)

⁴² Expected Value With Perfect Information (EVWPI)

perfecta⁴³ o arrepentimiento a la diferencia entre la solución del problema estocástico y la solución con información perfecta.

Las técnicas de descomposición utilizadas para resolver este tipo de problemas, son resueltas a través de una estructura especial, la cual es aprovechada desde el punto de vista teórico y computacional, mediante soluciones iterativas de otros problemas de menor tamaño.

3.4. Métodos de solución para problemas MINLP estocásticos

Los mismos métodos de descomposición utilizados para los problemas de MINLP, pueden ser aplicadas para resolver los problemas estocásticos, pero incluyendo en la formulación el carácter iterativo de la búsqueda de las soluciones para cada escenario, según la probabilidad del mismo.

Como ya se mencionó en el capítulo 2, se tienen diferentes técnicas de descomposición y aproximación para resolver problemas de MINLP, entre los cuales se tienen las siguientes técnicas: de ramificación y acotamiento (BB), (Borchers y Mitchell, 1992; Stubbs y Mehrotra, 1996), la descomposición de Benders generalizada (GBD), (Benders, 1962; Geoffrion, 1972; Nemhauser y Wolsey, 1999) y la de aproximación exterior (OA) (Duran y Grossmann, 1986; Piboleau y Domenech, 1988; Fletcher y Leyffer, 1994).

De igual manera, uno de los códigos comerciales utilizados para resolver problemas del tipo MINLP estocásticos es el DICOPT.

3.5. Conclusiones

En este capítulo se han presentado los conceptos básicos que serán utilizados en el desarrollo de la configuración óptima de distribución de catalizadores para reactores de hidrotratamiento de destilados medios desde un enfoque estocástico, aplicados en la programación matemática del mismo. Se resalta la aplicación del método del árbol de opciones de decisión equivalente para resolver problemas de programación estocástica.

⁴³ Expected Value of Perfect Information (EVPI)

El modelado de la incertidumbre es utilizado cuando los valores de algunos de los parámetros del modelo empleado para obtener la solución del problema dependen de factores o eventos que puede ocurrir al azar. En el caso de problemas de diseño, se resalta dos tipos de información con incertidumbre. La primera son los parámetros desconocidos y la segunda son los parámetros variables.

Una manera de representar la estocasticidad es mediante el árbol equivalente de opciones el cual modela la incertidumbre, permitiendo la incorporación de la aleatoriedad dentro del proceso de decisión.

Para el modelado de la incertidumbre se tiene diferentes planteamientos generales de resolución para la toma de decisión. El primer planteamiento es el de espera y observa, el segundo es el heurístico y el tercero en el de aquí y ahora. El planteamiento de aquí y ahora es uno de los más interesante a aplicar en los problemas de síntesis de procesos ya que permite considerar las variables de diseño (parámetros conocidos, determinista) y variables de operación, lo cual serían situaciones futuras al diseño del equipo o del proceso, (suceso estocástico o bajo incertidumbre); lo que permite aplicar una acción preventiva en esta etapa del diseño, al considerar diferentes escenarios de condiciones de operación.

4. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS ÓPTIMA DE UNA RED DE REACTORES

“...todo conocimiento humano comienza por intuiciones se eleva a continuación a conceptos y concluye en ideas.”

Kant, E.

4.1. Introducción

En este capítulo se plantea la metodología relacionada con el diseño de plantas de procesos químicos, abarcando desde la definición de los esquemas de proceso hasta el establecimiento de las condiciones óptimas de operación de los mismos y su análisis bajo condiciones de incertidumbre.

4.2. Etapas a seguir en la metodología

4.2.1. Etapa de prediseño

En primer lugar es necesaria la definición del problema a optimizar. Esta etapa es importante ya que se delimita el problema y se realiza un análisis preliminar del mismo, mediante un estudio del estado del arte a través de la búsqueda de lo más importante publicado sobre el tema. En la etapa de prediseño se deben llevar a cabo las siguientes acciones:

- Definir entradas y salidas del sistema, con base a estudios de procesos existentes y de otras alternativas posibles, y a reacciones químicas y separaciones de compuestos.
- Establecer las especificaciones de materias primas y productos deseados. Se debe prever la posibilidad de que la planta a diseñar sea multiproducto, es decir, que pueda fabricar más de un producto.

- Definir la estructura de los procesos que se requieren para llevar a cabo la transformación deseada de materias primas a productos. Desarrollo de un caso base.
- Establecer el conjunto de reacciones químicas que ocurren en el sistema y las ecuaciones de velocidad que rigen cada una de las reacciones.
- Estudiar las opciones de diseño, a partir de los procesos existentes, en los cuales se analizan las posibilidades de rediseño de la planta.
- Construir la superestructura que servirá de base para la optimización del diseño de proceso o planta objeto de estudio.
- Plantear las hipótesis básicas para la evaluación económica del proceso.

4.2.2. Etapa de obtención de datos

Una vez definidas las materias primas, los productos intermedios y los finales y el diagrama de flujo del proceso, se debe establecer el conjunto de variables y parámetros del sistema. Es importante especificar cuales son los datos que se tienen y cuales son los datos necesarios para resolver el problema

4.2.3. Etapa de modelado para la simulación determinista

Luego de definidas las variables, los parámetros y el diagrama de flujo del proceso, se procede a la formulación matemática determinista o al modelado del proceso para su simulación.

El modelado se lleva a cabo en varias subetapas:

- Definición de las reacciones involucradas. Es necesario estudiar las condiciones de la reacción, uso posible de catalizadores, grados de conversión etc. Debe quedar definida las ecuaciones de velocidad de todas las reacciones que intervienen y se deben estimar todos los parámetros involucrados en las ecuaciones de velocidad.

- Establecimiento de la distribución de los compuestos, lo que proporciona la información de las necesidades de separación de los componentes.
- Realización del modelado de los reactores químicos. Aquí se define el tipo de reactor a adaptar y diseñar, según las características de las reacciones químicas del sistema.
- Elaboración del modelado de los sistemas de separación, (si el problema incluye este tipo de sistemas). Se deben definir columnas de destilación, la extracción, etc. En este punto se deben considerar los sistemas complejos de separación, como por ejemplo la destilación reactiva. El diseño de estas unidades puede requerir del desarrollo de algoritmos que complementen el modelado básico tradicional.
- Obtención del modelado de los sistemas con integración de energía, (si el problema incluye este tipo de sistemas). Se debe considerar, adaptar y diseñar los sistemas de transferencia de energía.
- Simulación del modelo. Una vez definido el sistema se plantea la resolución del modelo por simulación y el análisis de las respuestas obtenidas. En este punto se impone la utilización de un paquete comercial de software de simulación, si está disponible, frente a un desarrollo específico. En los modelos de simulación se incorporan los mecanismos físicoquímicos necesarios para la resolución del modelo.
- Pruebas del modelo. A través de un diseño de experimento matemático que permita verificar que el modelo satisface todas las restricciones y sus variables se encuentran dentro de los límites establecidos. Un diseño viable puede ser o no el diseño óptimo.
- Análisis de sensibilidad. El análisis de sensibilidad ofrece las siguientes ventajas adicionales:
 - ⇒ Permite ver cómo el modelo es sensible a ciertas variables de diseño.

- ⇒ Permite obtener gráficos de variación de cualquier resultado del análisis frente a las variables de diseño.
- ⇒ Permite conocer la variación de una respuesta al cambiar una variable de diseño. Así, podremos conocer mediante gráficas de respuesta x-y la variación, al modificar el valor de las variables de diseño introducidos mediante una tabla, o indicando el valor mínimo y máximo e intervalos de variación.
- ⇒ Este análisis puede, a veces, recomendar la modificación de algunas de las hipótesis básicas.

4.2.4. Etapa de modelado para la optimización

Un estudio histórico de las variables y parámetros del proceso conduce a la necesidad de considerar de los diferentes valores que pueden tomar las variables y parámetros del modelo propuesto. Este estudio se puede realizar en dos etapas:

- Modelado para la optimización determinista.

Selección de las variables y parámetros que serán considerados en el modelo para trabajar bajo el enfoque determinista. Se plantea el análisis mediante un árbol de opciones

- Modelado para la optimización estocástica.

Selección de las variables y parámetros que serán considerados en el modelo para introducir la incertidumbre en el estudio. Se plantea el análisis mediante un árbol equivalente de opciones.

4.2.5. Etapa de establecimiento de escenarios

Los escenarios son usados para representar la entrada de datos, ya sea considerando valores fijos y/o datos con incertidumbre en el

modelo de decisión. Para la generación de los escenarios en el caso de optimización estocástica, y si la cantidad de datos es muy grande, se requiere de un estudio estadístico de las variables tal que permita determinar de sus valores y probabilidades de ocurrencia. Esta etapa se desarrolla de la siguiente manera:

- Análisis de las variables y/o de los parámetros conocidos con poca precisión.
- Escogencia de las variables y/o parámetros que serán utilizados en el modelo.
- Desarrollo del árbol de escenarios. Si son muchos los escenarios generados, se puede hacer una selección de subconjuntos de escenarios.
- Selección de los escenarios finales a usar y sus probabilidades asociadas.

4.2.6. Etapa de modelado para la optimización determinista

Antes de realizar la optimización considerando los aspectos relacionados con la incertidumbre se lleva a cabo la optimización determinista del proceso completo, según una serie de etapas. El análisis de cada escenario por separado sirve para determinar cómo establecer las hipótesis básicas para la optimización estocástica y para comprobar el correcto funcionamiento de los modelos.

- Establecimiento de las variables de optimización.

La selección de las variables principales del modelo del sistema. Se establecen cuáles van a ser las variables de diseño, las variables de operación y los parámetros en función del caso estudio.

- Determinación del rango de las variables.

Es necesario especificar un valor mínimo y máximo, así como la tolerancia.

Al especificar los límites de las variables hay que asegurarse que el modelo pueda resolverse en todas sus combinaciones.

- Definición de la función objetivo.

La función objetivo es un valor que el usuario busca minimizar o maximizar. La función objetivo debe ser una función de las variables de diseño y de operación.

Un diseño óptimo es un diseño viable que maximiza o minimiza la función objetivo.

- Resolución del modelo. Análisis de resultados.

4.2.7. Etapa de modelado para la optimización estocástica

Elaboración del modelo de optimización con escenarios.

- Escogencia de escenarios y sus probabilidades de ocurrencia

Se determina el número de escenarios en función del caso diseño escogido y sus probabilidades.

- Prueba de la resolución del modelo.

Si el modelo a resolver es muy grande, se debe recurrir a la paralelización de los cálculos, para disminuir los tiempos de los mismos.

- Resolución final del modelo. Análisis de resultados.

4.2.8. Aplicación de los resultados al diseño del problema en estudio

- Aplicación de los resultados al proceso o al equipo a diseñar o a mejorar.

4.3. Conclusiones

El problema de síntesis de configuraciones de lecho de catalizadores consiste en: dada una mezcla de alimentación de hidrógeno y gasóleo, cuyo sistema de reacción es en serie-paralelo y dado unos productos con las especificaciones deseadas, se desea obtener una estructura de distribución de dos tipos de lecho catalítico y las dimensiones del equipo, que presente mínimo coste total anual de operación y de inversión. En el trabajo realizado por Sie (1999), donde se estudia la influencia del orden de la reacción y el papel del sulfuro de hidrógeno en la hidrodeshulfuración profunda de gasóleo, se proponen diferentes configuraciones industriales para el reactor a escala industrial, entre las cuales se encuentra realizar la reacción de hidrodeshulfuración en dos etapas equicorrientes, en donde se puede utilizar un mismo catalizador, pero también es posible usar catalizadores diferentes tales que se mejore el proceso final.

En función de generar configuraciones diferentes de reactores para hidrodeshulfurar gasóleo, se propone una primera superestructura simple, pero a su vez compleja, tal como se describe a continuación. La construcción de una superestructura general para reactores de hidrodeshulfuración es un problema no trivial debido al gran número de posibles opciones de diseño. La elección de decisiones estructurales, como es el caso de la selección de las interconexiones entre las unidades, tipo de catalizador, alimentaciones, temperatura, caudal, originan diferentes diseños.

La superestructura considerada en este trabajo está basada en el modelo propuesto por Kokossis y Floudas (1990), el cual considera modelos de reactores de mezcla completa ideales y que colocado como N reactores en series de igual volumen, se aproximan al comportamiento de un reactor de flujo pistón. Según Floudas (1995), usualmente se usa de 5 a 10 reactores de mezcla completa en serie de igual volumen, para una aproximación a un reactor de flujo pistón. La principal ventaja de este tipo de representación es que resulta un modelo matemático que tiene solamente restricciones algebraicas. Sin embargo, se requiere introducir variables binarias que muestren la existencia o no de las unidades de reactores de mezcla completa, colocados en serie, tal que se

aproximen al comportamiento de un reactor de flujo pistón. Como resultado, el modelo matemático tendrá tanto variables continuas como variables enteras.

La variante a la superestructura del planteamiento anterior, es la presencia de otra variable binaria, la cual es la que va a permitir establecer el tipo de catalizador a usar en cada lecho catalítico, lo que implica que el modelo va a resolver diferentes secuencias de reacciones, según el tipo de catalizador seleccionado.

Las diferencias principales entre las configuraciones planteadas son las constantes cinéticas de la expresión de velocidad y el coeficiente estequiométrico del hidrógeno en la reacción de hidrodesulfuración, las cuales, varían según el tipo de catalizador a usar. El catalizador NiMo, consume más hidrógeno que el catalizador CoMo. Para el modelo en programación matemática se utilizó, como órdenes de reacción de las concentraciones en la expresión cinética de la hidrodesulfuración, un valor igual a uno (1), ya que el sistema de ecuaciones queda altamente no lineal si se trabajaba con los órdenes trabajados en la etapa de simulación. El modelo matemático que se obtiene es un modelo no lineal, ya que las expresiones de velocidad son el producto de dos o más concentraciones y, además, la reacción de hidrodesulfuración se considera que tiene la forma del tipo de Langmuir, la cual contiene la concentración de uno de los productos en la parte del denominador.

El modelo desarrollado es no lineal entero-mixto y se codificó en el lenguaje Generalized Algebraic Modeling System (GAMS). El modelo de optimización, se basa en el modelo de simulación del reactor de hidrodesulfuración de destilados medios.

5. PROCESO REPRESENTATIVO: HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS MEDIOS

*“La tecnología se presenta, entonces,
como la principal razón por la cual el
ser humano ha podido prosperar
–y tal vez sobrevivir- como especie”*
Buch, T.

5.1. Introducción

En este capítulo se presentan algunas de las características del proceso seleccionado para su estudio.

Con el enfoque creciente para reducir el contenido de sulfurados y aromáticos en los combustibles, el proceso de hidrotratamiento de destilados medios, se hace cada día más importante en las refinerías. Existen diferentes tecnologías para la remoción de sulfurados y aromáticos, y una de las más usadas es el proceso donde se le agrega hidrógeno al combustible para su remoción. En el trabajo publicado por Song y Ma (2003), se muestran las cuatro tendencias principales que se están desarrollando para desulfuración y desaromatización profunda. Estas tendencias son: la mejora de la actividad del catalizador, a través de la formulación de nuevos catalizadores; adaptación de la reacción y de las condiciones del proceso; diseño de nuevas configuraciones de reactores y desarrollo de nuevos procesos.

En la parte de diseño de configuraciones de reactores nuevos, Song y Ma (2003), muestran diferentes propuestas para el diseño de reactores industriales. Una de las propuestas para el diseño del reactor industrial es colocar en un único reactor, diferentes tipos de catalizador, el cual puede ser operado en flujo en equicorriente y en flujo en contracorriente. Esta idea también había sido propuesta por Sie (1999), que propone diferentes configuraciones para reactores industriales de hidrodesulfuración de gasóleo.

En función de que una de las tendencias planteadas a desarrollar en el diseño de reactores de hidrodesulfuración es la de diseño de nuevas configuraciones de reactores, en este trabajo se planteó a través del enfoque de síntesis de procesos, el desarrollo de una

metodología que permitiera obtener una propuesta de la mejor configuración de lechos catalíticos con dos tipos de catalizadores diferentes para un reactor de hidrodesulfuración.

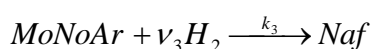
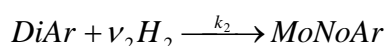
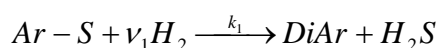
Con base a lo anteriormente expuesto, a continuación se indica algunos puntos a considerar del sistema reactivo de este proceso.

5.2. Reacciones químicas

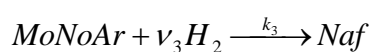
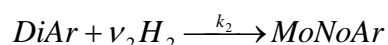
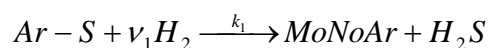
El proceso convencional de hidrotratamiento de destilados medios se realiza sobre catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado. Su comportamiento en términos de nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de la propiedad del catalizador específico usado (concentración de las especies activas, propiedades del soporte y ruta de síntesis), las condiciones de reacción (protocolo de sulfuración, temperatura, presión parcial de hidrógeno y de H_2S), naturaleza y concentración de los compuestos de sulfurados presentes en la corriente de alimentación y del diseño del reactor y del proceso (Babich and Moulijn, 2003).

Partiendo de los dos catalizadores más utilizados en el proceso de hidrodesulfuración, se plantean dos posibles vías para la remoción de sulfurados. En el trabajo publicado por Knudsen et al., (1999), se explica que la primera vía es por extracción directa o también conocida como hidrogenólisis, el cual consiste en la extracción directa del átomo de sulfurados desde la molécula. Y la segunda, es la prehidrogenación o hidrogenación de un anillo aromático seguido de la extracción del átomo de sulfurados, como se muestra a continuación:

- Vía directa o hidrogenólisis (Catalizador CoMo):



➤ Vía hidrogenación (Catalizador NiMo):



5.3. Reactores trifásicos de lecho fijo

En el caso de reactores trifásicos de lecho fijo de flujo en equicorriente, mejor conocido como reactores *trickle bed*, los cuales son los reactores ampliamente utilizados en los procesos de hidrotratamiento de destilados medios, se han desarrollado múltiples modelos de simulación detallados. Entre los trabajos desarrollados Froment y Bischoff (1990), exponen los modelos de reactores de lecho fijo en dos amplias categorías: heterogéneo y pseudo homogéneo. El modelo heterogéneo trabaja separadamente las ecuaciones de conservación para el fluido y para el catalizador, mientras que el modelo pseudo homogéneo es una simplificación del anterior, ya que no considera explícitamente la ecuación de conservación referidas al catalizador. El modelo básico usado en la mayoría de los estudios hasta el presente es un modelo unidimensional pseudo homogéneo, de transporte flujo pistón en la dirección axial.

Fogler (1992), plantea el modelo pseudo homogéneo bajo la suposición de que la resistencia externa e interna a la transferencia de masa hacia el gránulo y dentro de él, tiene un mismo orden de magnitud. En el estado estacionario esto indica que el transporte de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie externa del catalizador es igual a la velocidad de reacción neta del reactivo en su superficie y dentro del gránulo. Esto conlleva a que se puede

usar un factor de efectividad global, el cual involucra ambas resistencias, tanto la externa como la interna, que se basa en la concentración en la fase fluida y nos permite eliminar de las ecuaciones de conservación las concentraciones en la superficie de catalizador, ya que las mismas no se pueden medir por técnicas estándar.

De las correlaciones encontradas en la bibliografía para obtener el factor de efectividad global se tiene que es una función de dos parámetros el módulo de Thiele y el número de Sherwood, donde se encuentran involucradas las resistencias internas y externas, respectivamente.

El módulo de Thiele relaciona las velocidades de reacción con resistencia a la difusión en el poro y con las condiciones a la superficie del catalizador, lográndose obtener correlaciones de este parámetro para cinéticas de primer orden y en función de la geometría de la partícula de catalizador. Froment y Bischoff (1990), exponen que la aproximación del modulo generalizado de Thiele está limitada para reacciones simples, ya que para reacciones múltiples solamente la integración rigurosa del grupo de ecuaciones de continuidad se aplica para el reactivo limitante.

Por otro lado, Dudukovic et al., (2002), resumen una lista de correlaciones y modelos para evaluar el número de Sherwood, como el parámetro que involucra el coeficiente de transferencia de masa del fluido – sólido. Para predecir los coeficientes de transferencia de masa líquido – sólido en reactores Trickle Bed, cabe mencionar las correlaciones expuestas por Latifi et al., (1997) para un amplio rango de datos experimentales.

En la literatura se encuentran correlaciones del coeficiente de transferencia de masa líquido – sólido, pero no es igual para evaluar el coeficiente de transferencia de masa gas – sólido. Rajashekharam et al., (1998) expone que Zheng Lu (1984), reportó algunos datos sobre coeficiente de masa gas –sólido, pero los datos eran muy limitados, y por lo tanto, Rajashekharam et al., (1998) ajustaron este coeficiente a los datos experimentales para algunas condiciones, y resultó ser menor comparado con el valor reportado por Zheng Lu (1984). En función de lo antes expuesto se observa incertidumbre en este valor ya que no hay en la literatura

correlaciones propuestas para evaluar el coeficiente de transferencia de masa gas – sólido.

Otro parámetro importante en los reactores *trickle bed* es el factor de mojado, el cual puede ser definido como una fracción promedio de la superficie externa del catalizador que es cubierta por líquido. Uno de los problemas en este tipo de reactores es el mojado incompleto de las partículas de catalizador, el cual puede ser debido por dos causas principales (Dudukovic et al., 2002). La primera es debido a la mala distribución de catalizador y la segunda a las elevadas temperaturas en las partículas.

Dudukovic et al., (1999; 2002), abren una discusión de los avances que se han realizado sobre el modelado de reactores trifásicos de lecho fijo, donde aparecen las consideraciones tomadas en cuenta en diferentes modelados realizados hasta la fecha y que se puede resumir: operación isotérmica ya sea con aproximaciones pseudo – homogéneas o con modelos heterogéneos de flujo pistón tanto para la fase gaseosa como para la fase líquida. Modelos con flujo de líquido no uniforme y una mala distribución usan un modelo de dispersión axial. En las reacciones de hidrogenación y de oxidación se asume que este reactivo se encuentra puro o moderadamente concentrado en soluciones orgánicas o acuosas (gran exceso de reactante líquido). La velocidad de reacción es de orden cero con respecto a la concentración de líquido reactante y de primer orden con respecto a la concentración de gaseoso disuelto. En estos casos, los líquidos reactantes y los solventes se asumen que no son volátiles y la fase gaseosa se asume que es pura a una presión parcial constante del gas reactante. Se ha incorporado el mojado parcial y el transporte de reactante gaseoso en las áreas externas secas del catalizador. Algunos modelos son desarrollados considerando el efecto no isotérmico asumiendo un balance de energía pseudohomogéneo para obtener la temperatura en cualquier localización axial. Se han considerado los efectos de la evaporación por adición de cálculos de equilibrio líquido vapor y unidades de flash para obtener las ecuaciones del balance de masa del modelo en equilibrio o del modelo pseudohomogéneo simplificado en la escala del reactor. Se han estudiado aproximaciones que incluyen “modelos en celdas”, modelos de flujo cruzado y algunos otros modelos basados en mala distribución de flujos de líquidos o zonas de líquidos estancadas en el reactor.

Desde el punto de vista del estudio de la reacción y de la difusión a escala de partícula de catalizador, ha sido estudiado de una manera simple y general. Se ha considerado el mojado interno parcial de la partícula de reactivo limitante, por lo que resultan zonas de reacción tanto en la fase líquida como en la gaseosa y resolviendo el sistema para la interfase gas – líquido considerando la inhibición de líquido, el llenado de los poros y la condensación por capilaridad. También se han estudiado ecuaciones a nivel de la partícula de sólido – gas, obteniéndose soluciones por aproximación, los cuales también han sido verificados por soluciones numéricas para cinéticas no lineales. También, se han realizado estudios de modelado en estado no estacionario.

Considerando todo lo anterior se puede decir que el nivel de complejidad y disponibilidad de los resultados de los modelos en la literatura son suficientes para la evaluación de experimentos en estado estacionario. Pero estos modelos todavía están muy lejos de la realidad en las aplicaciones de hidrotratamiento e hidrocrackeo industrial debido a tres principales consideraciones:

- No se han considerado el transporte multicomponente y las reacciones múltiples.
- No se han considerado los cambios de fase (evaporación y condensación).
- No se han considerado los efectos de la retención de líquido y los cambios de velocidades del gas y del líquido.

Por otro lado, entre los trabajos desarrollados para reactores trifásicos de lecho fijo de flujo en equicorriente para el proceso de hidrotratamiento de destilados medios se tiene el trabajo de Froment et al, (1994); en el cual un reactor multifásico adiabático para la hidrofesulfuración de gasóleo fue simulado con un modelo heterogéneo unidimensional. En este trabajo se presenta un método para obtener una adecuada ecuación cinética para la conversión de la mezcla compleja de sulfurados y nitrógeno contenida en la alimentación de gasóleo.

Korsten y Hoffmann (1996), desarrollaron un modelo de un reactor trifásico que describe el proceso de hidrotratamiento, el cual incluye

las correlaciones para determinar el coeficiente de transferencia de masa, los datos de solubilidad y las propiedades de los compuestos bajo las condiciones de operación, para una planta piloto. El modelo fue desarrollado bajo la teoría del concepto pseudohomogéneo y los resultados muestran reproducibilidad de los datos experimentales.

Ancheyta et al, (2001), estudiaron experimentalmente el efecto de las propiedades de diferentes crudos en el proceso de hidrodesulfuración de destilados medios sobre los catalizadores cobalto - molibdeno y níquel – molibdeno. Se observó mejores resultados para la remoción de sulfurados para el catalizador cobalto – molibdeno y para la hidrogenación de aromáticos se observó mejores resultados para el catalizador níquel – molibdeno.

Dassori y Lopez (2001), desarrollaron un modelo matemático para reactores comerciales de hidrotratamiento, donde se consideró un modelo pseudo – homogéneo isotérmico, mojado total del catalizador, donde las reacciones químicas ocurren en la fase líquida y considera las reacciones de eliminación de sulfurados y nitrógeno. El modelo genera buenos resultados comparado con los datos reportados por la planta.

Chowdhury et al, (2002), desarrollaron un modelo matemático de un reactor trifásico de lecho fijo de flujo co – corriente, isotérmico, para la desulfuración y desaromatización de gasóleo, para diferentes condiciones de operación de una planta piloto. El modelo desarrollado se basó en el modelo de Korsten y Hoffmann 1996, añadiéndole las reacciones de desaromatización. El modelo generado reporta buenos resultados.

Ancheyta y Rodríguez, (2004) desarrollaron un modelo matemático para reactores *trickle bed*, en donde se considera un modelo pseudo – homogéneo, reacción en la fase líquida, reacciones de eliminación de sulfurados y nitrógeno, y reacciones de desaromatización. Se desarrollaron dos modelos, uno considerando datos de una planta a escala piloto y otro considerando datos de una planta comercial. El modelo aplicado para reproducir los datos experimentales a escala piloto fue usado isotérmicamente y el modelo aplicado para reproducir los datos a escala industrial fue usado adiabáticamente. El modelo reporta que

el contenido de contaminantes a la salida del reactor comercial es menor que el contenido a la salida del reactor a escala piloto. Este comportamiento fue atribuido a la diferencia promedio de temperaturas en el reactor en ambas escalas, ya que las reacciones son exotérmicas.

5.4. Características de los reactores trifásicos de lecho fijo de flujo en equicorriente o *trickle bed*

El término *trickled bed* se refiere a un reactor en el cual la fase líquida y gaseosa fluye simultáneamente en forma descendente a lo largo del lecho fijo de partículas del catalizador donde ocurre la reacción.

Los reactores *trickled bed* han sido utilizados moderadamente en los procesos químicos, pero en la mayoría de las publicaciones sobre sus aplicaciones industriales se aborda sobre el tratamiento con hidrógeno de fracciones de petróleo, en particular, hidrodesulfuración o hidrocrackeo de cortes pesados o residuales, además de hidrotratamiento de aceites lubricantes.

En los reactores *trickled bed* el lecho de catalizador es fijo por lo que es común encontrar modelos en el que se considera que el comportamiento del flujo del reactor *trickled bed* es muy similar al del flujo pistón siendo la relación líquido-sólido presente es mucho menor. Por otro lado, si los efectos de calor son significativos, estos pueden ser controlados por recirculación de la corriente del producto líquido, aunque esto puede no ser práctico si el producto no es relativamente estable bajo las condiciones de reacción o si es deseado un alto porcentaje de conversión, debido a que el comportamiento del sistema se aproximaría al de un reactor mezcla completa. El uso más común de procesamiento en reactores *trickled bed* son las reacciones de hidrogenación, por lo que la mayoría de las discusiones se refieren a este tipo de reacciones, donde el hidrógeno se encuentra en fase gaseosa y el resto de los reactantes pueden estar todos en la fase líquida o distribuida en ambas fases (líquida y gaseosa). En pocas ocasiones, tales como la versión del proceso de Fischer-Tropsch, el líquido es inerte y

sirve como un medio de transferencia de calor, la reacción ocurre entre los reactantes en solución y el catalizador.

De las variables a estudiar en este tipo de reactores tenemos todas las que incluye la fluidodinámica, las cuales son: el régimen de flujo, la caída de presión, la cantidad de líquido acumulado, los coeficientes de transferencia de masa de la interfase gas y líquido y el mojado del catalizador. A continuación se dará una breve descripción de la importancia de cada una de ellas.

5.4.1. Fluidodinámica

La investigación de la fluidodinámica es básica en los reactores *trickled bed* para evaluar el comportamiento del reactor, su forma óptima, las interacciones físicas y químicas y los requerimientos energéticos. El primer objetivo del diseñador es evaluar los requerimientos de velocidades de flujo de gas y de líquido y estimar el área y la altura del reactor.

Varios parámetros necesitan ser tomados en cuenta al momento de estudiar la fluido dinámica del reactor: las características físicas del gas y el líquido, el tamaño y la porosidad de la partícula de catalizador, la relación entre el diámetro de la columna y el tamaño de la partícula del catalizador, para poder cumplir las condiciones requeridas para lograr el régimen de flujo y la retención de líquido.

5.4.1.1. Régimen de flujo

Los trabajos publicados por Satterfield (1975), Ng y Chu (1987), Saroha y Nigam (1996), Dudukovick et al (1999), Biardi y Balde (1999) explican que para lograr el régimen de flujo que se requiere en un reactor *trickle bed*, las velocidades de flujo de gas y de líquido deben ser lo suficientemente bajas, de manera que el líquido se escurra sobre el empaque de catalizador en forma de una fina capa de líquido laminar o en forma de riachuelos, y el flujo de gas se encuentre de manera continua a través de los espacios vacíos en el lecho. Este régimen se conoce como región continua de gas, flujo homogéneo o flujo tipo escurrimiento⁴⁴.

⁴⁴ Régimen de flujo *trickle*

En la medida que las velocidades del gas y del líquido varían, se pueden encontrar otros modelos de régimen: flujo tipo pulsante, flujo tipo rocío, flujo tipo burbuja y flujo tipo burbuja dispersa.

A pesar de los diferentes regímenes de flujos encontrados en los reactores *trickle bed*, hay un consenso para clasificarlos en dos grupos, que son: régimen de baja interacción (LIR, por sus siglas en inglés, entre los que se encuentra el régimen de flujo tipo escurridizo) y el régimen de alta interacción (HIR, por sus siglas en inglés, entre los que se encuentra los regímenes: tipo pulso, tipo rocío y tipo burbuja). El LIR es observado a velocidades de flujo de gas y líquido bajas y se caracteriza por una actividad interfacial gas – líquido débil y un flujo de líquido impulsado por gravedad. La interacción gas – líquido, en un régimen de flujo tipo escurridizo, debería incrementarse a velocidades de gas altas y velocidades de líquido bajas y a altas presiones. El HIR se caracteriza por una actividad interfacial gas – líquido no continua, debido a una velocidad de flujo de moderada a alta de uno o de los dos fluidos. Como resultado, se alcanzan varios modelos de flujo, dependiendo de la relación de retención de gas – líquido y la tendencia del líquido a hacer espuma. Velocidades de flujo de gas baja y una velocidad de flujo de líquido lo suficientemente alta se obtiene un tipo de régimen de flujo tipo burbuja, donde la fase líquida es continua la cual contiene el gas en pequeñas burbujas esféricas. A una velocidad de flujo de gas media y con una velocidad de flujo de líquida alta, la fase líquida permanece continua pero las burbujas de gas se unen y el gas fluye de forma de una gran burbuja. Este régimen de flujo se refiere al flujo de burbuja dispersa. El régimen de flujo tipo pulso, se puede obtener tanto de un flujo escurridizo de gas continuo o desde el régimen de flujo tipo burbuja donde las burbujas se unen. Este régimen se observa para velocidades de flujo líquidas moderadas y velocidades de flujo de gas de moderada a alta. El régimen tipo rocío se observa cuyo las velocidades de flujo de gas son muy altas llegando el gas a ser la fase continua y el líquido se encuentra en forma de gotas.

Con el objetivo de diseñar apropiadamente un reactor *trickle bed* basado en datos de laboratorio, es importante predecir el régimen de flujo en el cual el reactor va a operar dadas unas condiciones de

operación. También es importante determinar el efecto de la presión en el régimen de flujo, en el momento del escalamiento⁴⁵.

5.4.1.2. Retención de líquido

La retención de líquido es una medida, aunque aproximada e incompleta, de la efectividad de contacto entre el líquido y el catalizador sólido. Esta definido como el volumen de líquido por unidad de volumen de de reactor. Según, Ng y Chu, (1987) y Saroha y Nigam, (1996), la retención de líquido se debe diferenciar de lo que es la saturación de líquido, ya que éste es el volumen de líquido por unidad de volumen vacío de reactor. La retención de líquido es directamente proporcional a la saturación de líquido y porosidad del lecho catalítico. La retención de líquido normalmente es expresado como un volumen de lecho fraccional.

La retención de líquido juega un papel muy importante en la hidrodinámica y en la transferencia de masa y calor de los reactores *trickled bed*. Para reacciones altamente exotérmicas, el conocimiento de la retención de líquido es esencial para evitar puntos o zonas calientes y para prevenir que el reactor llegue a estar fuera de control. También afecta la eficiencia de mojado del catalizador, la cual a su vez afecta la selectividad de la reacción dependiendo de si la reacción tiene lugar sobre el área mojada solamente, o sobre las áreas seca y mojada del catalizador.

En la literatura, la retención de líquido esta dividida en dos partes: interna, y externa. En la retención de líquido externa se encuentran dos comportamientos: estático o residual y dinámico. La retención de líquido interna se refiere al líquido retenido en las partículas de catalizador por acción de la capilaridad. La retención de líquido estático esta dado por la fracción de líquido que permanece en el lecho después de que este ha sido mojado completamente y drenado, y depende de las propiedades físicas del líquido y, de la forma, tamaño y capacidad de mojado de las partículas. La retención de líquido dinámica, es la fracción de líquido recolectado en el fondo de la columna cuyo líquido es drenado luego de haber

⁴⁵ Scaling up

sido cerrada súbitamente la alimentación, y se ve afectado por el flujo de gas y líquido, las propiedades físicas de los mismos y las características del empaque. La suma de la retención de líquido estática y dinámica da como resultado la retención de líquido externa.

5.4.1.3. Distribución del líquido

Un modelo de flujo no necesariamente es uniforme en el reactor *trickled bed*. Se ha determinado que el flujo tipo escurridizo puede coexistir con el flujo tipo pulso en los reactores de planta piloto (Ng y Chu, 1987). Si se estudia el reactor entre la etapa de transición de los dos tipos de flujo, nos encontramos que el flujo de gas fluye hacia abajo de la columna, por lo que su densidad disminuye a medida que la presión disminuye. Como la velocidad de flujo másica permanece constante, la velocidad del gas aumenta, causando el flujo tipo pulso en el fondo del reactor mientras se mantiene el flujo tipo escurridizo en el tope de la columna. Sin embargo, esta forma no uniforme no ocurre en todo el reactor sino en pequeñas regiones del mapa de flujo.

Se ha encontrado que existen tres tipos de mala distribución de líquido en el régimen tipo escurridizo, que pueden afectar considerablemente al comportamiento del reactor. El primero se debe a un mal diseño del plato de distribución de líquido, el cual puede que la entrada del líquido a la columna se realice por un solo lado de la misma, mojando en el tope sólo una parte del lecho de catalizador y la otra permanece seca.

El segundo se debe a la manera de cómo se empaca el catalizador. Aunque la entrada del líquido sea uniforme, la mala distribución puede provenir por la forma, tamaño y orientación que pueden tener las partículas de catalizador al ser colocadas en el reactor y la cual provoca que el líquido descienda más fácilmente por unas vías y se formen canales de líquido en algunas zonas o lados de la columna.

El otro tipo de mala distribución de líquido es cuando ocurre el fenómeno de la vaporización en el reactor debido a reacciones

altamente exotérmicas, lo que hace que algunas partículas permanezcan completamente mojadas y otras parcialmente mojadas.

Además de los tres casos anteriores, se ha observado también que aunque se diseñe un buen plato de distribución, la relación D/d_p tiene influencia en la distribución del líquido a lo largo de la columna. La tendencia de las fases fluidas es bajar a través de las paredes del reactor y a través de la fracción vacía del lecho más cercana a la pared, lo que hace que disminuya la conversión ya que el líquido fluye por las paredes del reactor y no por las partes catalíticas. La velocidad de flujo de líquido en exceso adyacente a la pared del reactor es definido como la fracción o flujo de pared. El flujo de pared depende principalmente de la relación del diámetro del reactor y el diámetro de la partícula, las propiedades físico químicas de la mezcla de reacción (densidad, viscosidad, tensión superficial) y la mojabilidad y porosidad de la partícula de catalizador. El flujo de pared disminuye con el aumento de D/d_p . En la literatura se han propuesto valores mínimos diferentes de esta relación, y depende mucho de los resultados experimentales obtenidos. Porter et al., (1968) sugirió un valor entre 20 - 25, valor que se mantiene en otros estudios realizados. Algunos investigadores han observado que la velocidad de flujo de líquido no influye en el flujo de pared.

5.4.2. Transferencia de masa

Tal como lo explica Satterfield (1975), la situación que comúnmente es encontrada en los reactores *trickled bed* es que la transferencia de masa que limita es la del reactivo que se encuentra en fase gaseosa. El reactante gaseoso esta normalmente presente en exceso estequiométrico y en una concentración fraccional relativamente alta en la fase gaseosa, así como también es muy poco soluble en el líquido. En este caso es válido asumir que se establece un equilibrio líquido – vapor justo en la superficie de la interfase gas – líquido, entre las moléculas de ambos lados (fases gas y líquido), esto es observando la figura 5.1, entre C_G' y C_L' , no existiendo por lo tanto resistencia a la transferencia de materia entre las dos caras de la superficie referida. Si además, el catalizador está completamente rodeado de líquido, entonces el gas disuelto

debe ser transportado desde la interfase gas – líquido al seno del líquido y luego a la interfase líquido – sólido.

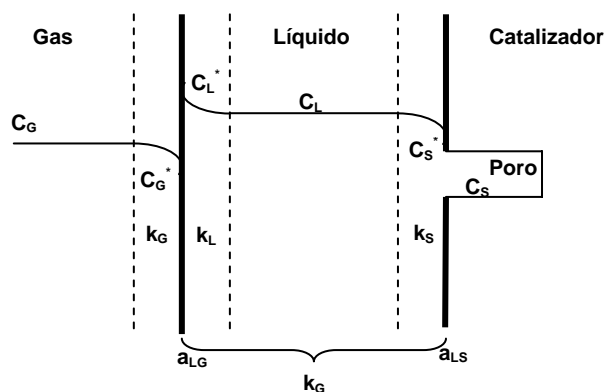


Figura 5.1.- Etapas parciales en la transferencia de masa. Korsten y Hoffmann (1996)

Bajo condiciones de estado estacionario se puede definir un coeficiente de transferencia de masa global, en el cual el transporte descansa en las dos películas de líquido que se observan en la fase líquida. Este concepto se denomina la teoría de doble película y permite obtener un coeficiente de transferencia de masa global (k_G) para el sistema. Ver figura 5.1.

Adicionalmente, Goto et al. (1975), consideran en su trabajo que para la transferencia de masa en estado estacionario, que el flujo con la cual un compuesto alcanza la interfase gas - líquido, debe ser igual a aquélla con la cual se difunde en la otra fase, de forma tal que no haya acumulación o agotamiento de dicho compuesto en la interfase. Las diferencias en las concentraciones entre las fases, se consideran como las fuerzas motrices para la transferencia de masa. Por lo tanto, el flujo de un compuesto se puede escribir en función de los coeficientes de transferencia de masa respecto a cada fase y de los cambios de concentración apropiados para cada una.

Considerando que k_L y k_G , son los coeficientes de transferencia de masa aplicables en forma local para las fases líquido y gas respectivamente, y a_{LG} es el área de contacto interfacial entre el gas y el líquido por unidad de volumen de reactor, se tiene que el flujo

molar de compuestos en la interfase se puede expresar de acuerdo a la siguiente expresión basada en la teoría de la doble película, en donde el superíndice i se refiere a la interfase:

$$N_A = k_G a_{LG} \cdot (C_{A,G} - C_{A,G}^i) = k_L a_{LG} \cdot (C_{A,L}^i - C_{A,L}) \quad (5)$$

Si se supone que es aplicable la Ley de Henry, se tiene que las concentraciones en la interfase están en equilibrio:

$$C_{A,G}^i = H_A \cdot C_{A,L}^i \quad (6)$$

donde H_A es la constante de la Ley de Henry.

5.4.3. Eficiencia de mojado

La eficiencia de mojado puede ser definida como una fracción promedio de la superficie externa que es cubierta por líquido como se muestra en la figura 5.2. Debe ser mencionado que en la mayoría de los casos la partícula es mojada internamente por efectos capilares, menos en los casos de reacciones altamente exotérmicas, donde el calor de reacción desprendido volatiliza el líquido atrapado en los poros, Duducovic et al., (2002).

El mojado incompleto de las partículas de catalizador en los reactores trickle – bed tiene dos causas, (Duducovic et al., 2002). La primera es debido a mala distribución en los reactores a escala los cuales dejan una porción del lecho pobremente irrigada. Este problema puede ser solucionado con un apropiado diseño del distribuidor de líquido, como puede ser encontrado en los procedimientos de diseño de empaques. Sin embargo, el mojado incompleto de catalizador esta relacionado con una velocidad de flujo de líquido baja, debido a que no hay suficiente líquido para cubrir toda la superficie de catalizador. El mojado de catalizador puede ser mejorado, no sólo por el incremento de la velocidad de flujo de líquido, sino también por el incremento de la velocidad de flujo de gas o aumentando la presión, debido a que ambos factores incrementan la tensión en la interfase gas – líquido, lo cual rocía de

líquido la superficie del catalizador (Al-Dahhan et al., 1995). La segunda causa es por el incremento temperaturas en el reactor por las reacciones que ocurren en el mismo, ya que son altamente exotérmicas, lo que trae como consecuencia la disminución del mojado de catalizador, (Duducovic et al., 2002).

El grado de mojado del catalizador tiene un efecto significativo en la conversión alcanzada y puede condicionar la operación del reactor. Si el reactivo limitante está en la fase líquida entonces el mojado completo aumenta la conversión, mientras que si el reactivo limitante está en la fase gas, entonces un mojado incompleto dará

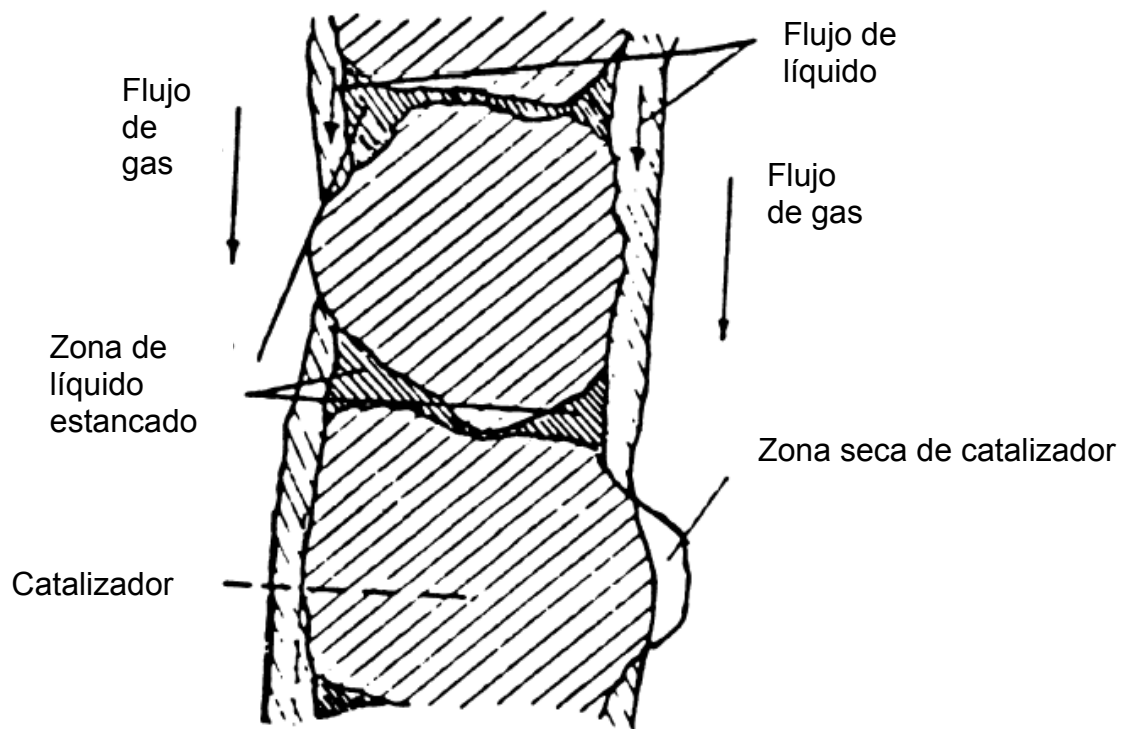


Figura 5.2. Flujo escurridizo en lechos de catalizadores Gianetto et al., (1992)

mayores conversiones, (Al-Adhhan et al., 1997). Para lograr un mojado completo en las condiciones de operación de un reactor *trickle-bed* existen dos opciones posibles. 1.- Operar el reactor en el modo ascendente y 2.- diluir el lecho de catalizador con inertes, (Wu et al., 1996). En el primer caso el mojado completo se garantiza debido a que el reactor se inunda de líquido y si el reactor opera en el régimen de flujo de burbuja el gas fluye dispersado en forma de pequeñas burbujas. El segundo caso puede no permitir el 100% de mojado a velocidades de flujo de líquido bajas, pero ha sido demostrado que ambas configuraciones logran conversiones similares, (Wu et al., 1996).

5.5. Conclusiones

En este capítulo se han presentado los conceptos básicos necesarios para ser utilizados en el desarrollo de una configuración óptima de distribución de catalizadores para reactores de hidrotratamiento en destilados medios.

Se mostraron las reacciones químicas que ocurren en presencia de los catalizadores más empleados en el hidrotratamiento de gasóleos medios, donde se observa que el catalizador CoMo favorece más la reacción de hidrodeshidrosulfuración, ya que el mecanismo de la reacción es una vía directa de eliminación de sulfurados, mientras que el catalizador NiMo favorece el rompimiento de las moléculas aromáticas para luego eliminar la molécula de sulfurados. Ambas vías de reacción son deseadas actualmente en el gasóleo, ya que hay restricciones de sulfurados como de contenido de aromáticos en el mismo.

Con respecto a los reactores trifásicos de lecho fijo y sus características, se presentaron los aspectos más resaltantes de este tipo de reactores, que son: la fluidodinámica, la cual incluye estudios con respecto al régimen de flujo, la retención y la distribución de líquido, adicionalmente se tiene el aspecto de la transferencia de masa, característica muy importante a controlar ya que el sistema reactivo incluye las fases gaseosa, líquida y sólida y por otro lado se tiene el aspecto de la eficiencia de mojado, la cual permite medir si el sistema se encuentra en el régimen indicado.

Estas características permiten obtener información importante para el diseño y funcionamiento del reactor. En este capítulo se explica la influencia que tiene la velocidad del gas y del líquido en las diferentes características del reactor, las cuales deben ser tomadas en cuenta en el momento del diseño del equipo.

Se tiene que para el tipo de reactor en estudio, el régimen de flujo deseado es el de escurrimiento, donde las velocidades del gas y del líquido deben ser lo suficientemente bajas, de manera que el líquido se escurra sobre el empaque del catalizador en forma de una fina capa de líquido laminar y el flujo de gas se encuentre de manera continua a través de los espacios vacíos en el lecho.

Otra de las características importante en este tipo de reactores es la retención de líquido ya que juega un papel importante en la hidrodinámica y en la transferencia de calor del reactor. Esta característica juega un papel importante para sistemas reactivos altamente exotérmicos ya que la retención de líquido es esencial para evitar puntos o zonas calientes y para prevenir que el reactor llegue a estar fuera de control. También afecta la eficiencia de mojado del catalizador, la cual a su vez afecta la selectividad de la reacción dependiendo de si la reacción tiene lugar sobre el área mojada solamente, o sobre las áreas seca y mojada del catalizador.

También se discutió de la trascendencia de la distribución del líquido en el reactor. Se ha encontrado que existen cuatro tipos de mala distribución de líquido en el régimen tipo escurridizo, que pueden afectar considerablemente al comportamiento del reactor. El primero se debe a un mal diseño del plato de distribución de líquido. El segundo se debe a la manera de cómo se empaqueta el catalizador. El tercero se debe a la mala distribución de líquido cuando ocurre el fenómeno de la vaporización en el reactor debido a reacciones altamente exotérmicas. El cuarto es la relación D/d_p , ya que una errada relación entre diámetro del reactor y el diámetro de la partícula genera la tendencia de que las fases fluidas bajen a través de las paredes del reactor. Como se puede observar una mala distribución de líquido en el reactor trae como consecuencia una disminución en la conversión de las reacciones involucradas.

La transferencia de masa es otra de las características fundamentales que deben ser consideradas en el momento del

diseño del reactor. El sistema reactivo se identifica por que el reactante gaseoso esta normalmente presente en exceso estequiométrico y en una concentración fraccional relativamente alta en la fase gaseosa, así como también es muy poco soluble en el líquido. Por otro lado, si se garantiza una buena distribución de líquido en el lecho del catalizador, se puede considerar que el catalizador está totalmente rodeado de líquido, por lo que la reacción ocurriría por el gas disuelto en el líquido y transportado desde la interfase gas-líquido al seno del líquido y luego a la interfase líquido-sólido, desarrollándose la reacción en la fase líquida.

La característica de la eficiencia de mojado del lecho de catalizador, permite saber cual es la fracción promedio de la superficie externa de catalizador que es cubierta por el líquido. El grado de mojado del catalizador tiene un efecto significativo en la conversión alcanzada y puede condicionar la operación del reactor. Si el reactivo limitante está en la fase líquida entonces el mojado completo aumenta la conversión, mientras que si el reactivo limitante está en la fase gas, entonces un mojado incompleto dará mayores conversiones.

En función de los trabajos de simulación desarrollados hasta el presente en el reactor de hidrotratamiento de destilados medios, en el presente trabajo se desarrollará un modelo de simulación detallado de un reactor trifásico de lecho fijo de flujo en equicorriente isotérmico y adiabático, de transporte multicomponentes y considerando reacciones múltiples en serie - paralelo en la fase líquida y en la fase gaseosa para el proceso de hidrotratamiento de destilados medios y considerando mojado parcial, el cual será el insumo del modelo de programación matemática formulado como un problema MINLP, tal que permita obtener la configuración óptima del lecho catalítico que permita proponer un esquema de diseño del reactor.

6. MODELADO RIGUROSO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE LECHO FIJO DESCENDENTE PARA UN PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS MEDIOS

*“Hombre, técnica y bienestar son,
en última instancia, sinónimos”*
Ortega y Gasset

6.1. Introducción

En esta parte del trabajo se desarrolla un modelo que permite la simulación detallada del reactor de hidrotratamiento de gasóleo. El modelo desarrollado es un modelo pseudohomogéneo no lineal con balances de materia y energía, cinética de las reacciones y transferencia de masa, para un sistema reactivo que involucra reacción química en las dos fases y para dos tipos de catalizadores, Cobalto – Molibdeno (CoMo) y Niquel - Molibdeno (NiMo). Este modelo detallado es la base para el modelo de optimización del reactor, ya que a partir de éstas simulaciones se obtendrán los datos de entrada para el modelo de optimización.

Para el desarrollo de este modelo se consideró un modelo pseudo homogéneo del reactor de hidrotratamiento de gasóleo para un sistema reactivo en fase líquida y gaseosa, considerando el efecto de la transferencia de masa gas-líquido, la eficiencia de mojado y un factor de efectividad global en el sistema. El modelo predice la conversión de los reactantes, el rendimiento de los productos, la distribución de concentración y la temperatura a lo largo del reactor como una función de las condiciones de entrada. El modelo del reactor fue codificado en una operación unitaria, unidad añadida por el usuario en el simulador de procesos PROvision, a través del lenguaje FORTRAN. Las ecuaciones diferenciales son resueltas por el programa LSODE. El simulador de procesos PROvision provee la base de datos de las propiedades termodinámicas y físicas para los componentes. La fracción de mojado y los coeficientes de transferencia de masa son incorporados dentro del modelo del reactor a través de correlaciones encontradas en la literatura. El modelo es llamado desde la interfase del simulador y

puede ser insertado dentro de un esquema de un proceso de una unidad completa de hidrodesulfuración.

La velocidad global de reacción en los sistemas reactivos trifásicos gas-líquido-sólido, han sido usualmente analizados para dos tipos de modelos considerando el mojado parcial. Un modelo donde se asume que el volumen interno de los poros del catalizador está completamente lleno con líquido debido a las fuerzas de capilaridad y, por lo tanto, en este modelo se supone que la reacción sucede exclusivamente en la fase líquida, y la velocidad global de la reacción es función de la velocidad en dicha fase. El otro modelo el cual considera el mojado parcial, asume la presencia de partes secas en la partícula de catalizador, por lo que las reacciones ocurren tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa, y en este caso, la velocidad global de reacción es el resultado de la contribución de las velocidades en cada fase (Ishikagi y Goto, 1999).

6.2. Consideraciones del modelo

Para desarrollar este trabajo se requirió de la información de datos experimentales para corrientes de gasóleos hidrotratadas a través de los catalizadores Cobalto – Molibdeno (CoMo) y Niquel – Molibdeno (NiMo), por lo que se utilizaron los datos experimentales publicados por el Instituto Mexicano de Petróleo, donde se realizó este experimento y publicaron sus resultados en los trabajos de Ancheyta-Juárez et al, (1999, 2001, 2001, 2004). A continuación se indican los datos utilizados.

➤ Datos del reactor

Tabla 6.1.- Datos del reactor y del catalizador

Datos del Reactor	Rp*	Rc**
Diámetro (cm)	2,54	300
Longitud Lecho(cm)	143	850
Fracción Vacía	0,5	0,5
Datos del Catalizador	NiMo	CoMo
Densidad Catalizador (g/mL)	0,75	0,71
Diámetro (mm)	2,5	2,4
Longitud (mm)	6,1	5,9
Área Superficial (m ² /g)	176	271
Volumen del poro (mL/g)	0,51	0,55

*Reactor planta piloto

**Reactor planta comercial

➤ Condiciones de operación

Tabla 6.2.- Condiciones de operación

Condiciones de operación	
Temperatura (K)	613,15; 623,15; 633,15
Presión (kg/cm ²)	54
Relación H ₂ /Gasóleo (ft ³ /bbl)	2000
LHSV (h ⁻¹)	1,5; 2,0

➤ Datos de la carga del reactor

Tabla 6.3.- Datos de la carga

Propiedades de la carga	Crudo 1
Peso específico 20/4 °C	0,8322
Gravedad API	37,72
Color ASTM	<0,5
Sulfurados total, ppm peso	8600
Nitrógeno total , ppm peso	192
Temperatura de inflamación, °C	65
Viscosidad a 40 °C, cSt	2,55
Número de cetano	50,7
Temperatura de escurrimiento, °C	-15
Número de bromo, g Br/100 g	2,95
Temperatura de anilina, °C	66,4
Índice de refracción 20 °C	1,4645
Aromáticos (FIA), % vol.	24,5
Aromáticos (SFC), % peso	28,6
Monoaromáticos, % peso	16,45
Dicromáticos, % peso	10,82
Triaromáticos, % peso	1,33
Destilación ASTM D86, °C	
TIE/10% vol.	160/206
30/50 % vol.	240/266
70/90 % vol.	285/317
TFE	353
Distribución de carbonos (método n-d-M), % peso	15,66
Aromáticos	15,66
Nafténicos	22,41
Parafínicos	61,93

Fuente: Ancheyta-Juárez et al, (2001)

- Cálculo de las composiciones en peso a la entrada del reactor

Las composiciones en peso del líquido se calculan a partir de los datos de la carga, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\%Peso_{Ar-S} = \frac{ppm_{Azufre} * PM_{Ar-S}}{1000 * PM_{Azufre}} \quad (6.1)$$

Donde:

$\%Peso_{Ar-S}$: Porcentaje en peso de aromáticos azufrados

PM_{Ar-S} : Peso Molecular de aromáticos azufrados

$$\%Peso_{Ar} = (\%Peso_{Ar})_{SFC} - \%Peso_{Ar-S} \quad (6.2)$$

Donde

$\%Peso_{Ar}$: Porcentaje en peso de aromáticos

$(\%Peso_{Ar})_{SFC}$: Porcentaje en peso de aromaticos por el metodo SFC

Para determinar la composición en peso de los mono, di y tri aromáticos, se utilizó la ecuación:

$$\%Peso_{mono,di,tri} = \frac{\%Peso_{Ar} * (\%Peso_{mono,di,tri})_{SFC}}{(\%Peso_{Ar})_{SFC}} \quad (6.3)$$

donde

$\%Peso_{mono,di,tri}$: Porcentaje en peso de los mono, di o tri aromáticos

$(\%Peso_{mono,di,tri})_{SFC}$: Porcentaje en peso de los mono, di o tri aromáticos por el metodo SFC

La composición en peso de los naftenos y las parafinas fue a través de la ecuación:

$$\%Peso_{naf,paraf} = \frac{(\%Peso_{Naf,paraf})_{ndm}}{(\%Peso_{naf})_{ndm} + (\%Peso_{paraf})_{ndm}} * (100 - (\%Peso_{Ar})_{SFC}) \quad (6.4)$$

donde

$\%Peso_{naf,paraf}$: Porcentaje en peso de Naftenos o de parafinas

$(\%Peso_{Naf})_{ndm}$: Porcentaje en peso de Naftenos por el metodo - ndm

$(\%Peso_{Paraf})_{ndm}$: Porcentaje en peso de Parafinas por el metodo - ndm

Tabla 6.4.- Composiciones en peso de la corriente de entrada

Compuestos líquido	%Peso
Ar-S	4,94277
Ar	23,65722
Mono	13,60704
Di	8,950041
Tri	1,100143
Naf	18,97170
Parafinas	52,42829
Parafinas+TriAr	53,52843
Compuestos gas	%Peso
H2	100
H2S	0

➤ Cálculo de flujos a la entrada del reactor

El flujo de líquido al reactor se calcula por medio de la ecuación:

$$F = LHSV * \rho_{ST} * V * \varepsilon \quad (6.5)$$

donde:

F : Flujo másico total (Kg/h)
 $LHSV$: Velocidad espacial horaria del líquido
 ρ_{ST} : Densidad estándar (Kg/m³)
 V : Volumen del reactor (m³)
 ε : Fracción vacia

$$V = \frac{\pi}{4} D_C^2 \cdot L_C \quad (6.6)$$

donde

D_C : Flujo másico total (Kg/h)
 L_C : Velocidad espacial horaria del líquido

El flujo de gas se obtiene por medio de la relación hidrógeno gasóleo:

$$Q_G = 0.028316 * R(H_2 / Diesel) * \frac{F'}{\rho'_{ST}} \quad (6.7)$$

donde:

Q_G : Flujo volumetrico estándar de gas (hidrogeno) en m³/h
 $R(H_2 / Diesel)$: Relación hidrogeno diesel en ft³/bbl
 F' : Flujo de diesel en lb/h
 ρ'_{ST} : Densidad estándar del diesel en lb/bbl

Tabla 6.5.- Flujo másico de líquido y flujo volumétrico de gas

LHSV(h ⁻¹)	1.5	2.0
Flujo Líquido (Kg/h)	37680.56	50240.74
Flujo de Gas Std. (m ³ /h)	15788.40	21051.35

Para determinar la velocidad de operación del reactor a escala comercial se realizó un escalamiento, ya que los datos que se disponían eran a nivel de planta piloto. A continuación se presenta como se realizó el escalamiento.

➤ Cálculo de velocidades en Planta Piloto:

Las velocidades de cada fase en la planta piloto se calcularon partiendo de los flujos volumétricos de la fase y la geometría del reactor, mediante de la siguiente ecuación:

$$(v_i)_p = \frac{(Q_i)_p}{V_p * \varepsilon} * L_p \quad (6.8)$$

Donde:

v_p : Velocidad en el reactor planta piloto (m/h)

Q : Caudal (m^3/h)

L_p : Longitud del Reactor Planta Piloto(m)

V_p : Volumen del reactor Planta Piloto (m^3)

ε_p : Fracción vacía del reactor planta piloto (adimensional)

Tabla 6.6.- Valores de velocidades en planta piloto de la fase gas y líquida para diferentes temperaturas y LHSV (m/h)

		Temperatura (K)		
Fase	LHSV (h^{-1})	613,15	623,15	633,15
Gas	1.5	63.2329	65.1717	67.2805
	2	84.3106	86.8956	89.7073
Líquido	1.5	2.7750	2.5088	2.1648
	2	3.7001	3.3450	2.8864

➤ Cálculo de Tiempo espacial (τ):

Los τ se calculan a partir de los valores de LHSV (Velocidad Espacial Líquida Horaria) experimentales y la densidad del líquido a la temperatura y presión de operación.

$$\tau = \frac{\rho}{\rho_{st}} * \frac{1}{LHSV} \quad (6.9)$$

$$\rho_{st} = \frac{141.5}{^{\circ}API + 131.5} * 1000 \quad (6.10)$$

donde:

τ : Tiempo Espacial (h)

ρ : Densidad de la carga a condiciones de operación (Kg/m³)

ρ_{st} : Densidad Estándar de la carga (Kg/m³)

$^{\circ}API$: Gravedad Específica Estándar de la carga

Tabla 6.7.- Valores de Tiempo Espacial

Tiempo Espacial (h)			
	Temperatura (K)		
LHSV(h ⁻¹)	613,15	623,15	633,15
1,5	0,418012	0,462377	0,53584
2,0	0,313509	0,346783	0,40188

➤ Cálculo de las velocidades de fases en el reactor comercial

Para el cálculo de las velocidades de líquido, se asume que el tiempo espacial del reactor comercial es igual al tiempo espacial de planta piloto; esto se hace por razones de escalamiento. La velocidad está dada por:

$$(\nu_L)_C = \frac{L_c}{\tau} \quad (6.11)$$

donde:

$(\nu_L)_C$: velocidad de líquido planta comercial (m/h)

L_c : Longitud del reactor comercial (m)

Para el cálculo de las velocidades del gas, se asume que la relación velocidades líquido-gas del reactor en planta piloto es igual a la relación de velocidades gas-líquido del reactor comercial. De ésta relación se puede obtener la siguiente ecuación:

$$(\nu_G)_C = \left(\frac{\nu_G}{\nu_L} \right)_P \cdot (\nu_L)_C \quad (6.12)$$

donde:

$(\nu_G)_C$: Velocidad del gas en el reactor comercial (m/h)

$\left(\frac{\nu_G}{\nu_L} \right)_P$: Relación de velocidades gas - líquido en planta piloto (adimensional)

Valores de velocidades en planta piloto de la fase gas y líquida para diferentes temperaturas y LHSV

Tabla 6.8.- Valores de velocidades en planta piloto de la fase gas y líquida para diferentes temperaturas y LHSV (m/h)

		Temperatura (K)		
Fase	LHSV (h ⁻¹)	613,15	623,15	633,15
Gas	1,5	283,2033	323,0410	390,4701
	2,0	377,6164	430,8034	520,6221
Líquido	1,5	14,3216	13,7659	12,9901
	2,0	19,1024	18,3581	17,3201

➤ Determinación de los compuestos definidos en cada familia

Se seleccionó un compuesto definido según el tipo de familia presente en la mezcla de gasóleo, que pudiera representar la reacción química que ocurre en el proceso de hidrotratamiento y que además reprodujera el peso específico y la composición en peso de la mezcla de gasóleo. Los compuestos seleccionados, fueron asumidos considerando la información sobre mecanismos de reacción suministrada en los trabajos de Girgis et al. (1991) y de Song et al. (2005):

Aromáticos azufrados: Dibenzotiofeno (DIBZTHIO),

Diaromáticos: Bifenil (BIPHENYL),

Monoaromáticos: Ciclohexilbenceno (CHXBNZ),

Naftenos: Biciclohexil (BICHXL),

Parafinas (%Parafinas + % Triaromáticos): pentadecano + nonadecano (PARF).

Hidrógeno (H₂)

Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)

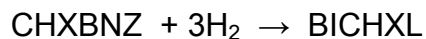
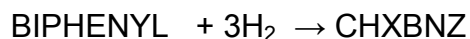
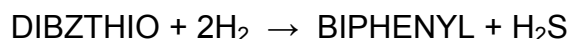
Para escoger el compuesto representativo de cada familia se tomó como criterio la variación molar que sugieren los datos experimentales a la salida del reactor, y que permitiera representar un esquema de reacción según el tipo de catalizador utilizado, además de reproducir los parámetros característicos de la mezcla de gasoil.

Tabla 6.9.- Propiedades de los compuestos seleccionados

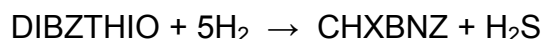
Compuestos	Familia	Teb(K)	PM	Densidad (Kg/m ³)
H ₂	-	20,350	2,02	69,931
H ₂ S	-	212,81	34,08	789,281
Dibenzotiofeno	Ar-S	604,61	184,26	1182,864
Bifenil	DiAr	528,15	154,21	1025,728
Ciclohexilbenceno	MonoAr	513,27	160,26	946,343
Biciclohexil	Naf	512,19	166,31	889,126
15-Decano	Par+Tri	543,76	212,42	771,339
19-Decano	Par+Tri	603,75	268,53	788,422

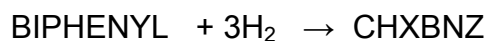
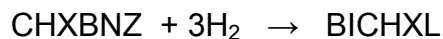
Las reacciones químicas para este estudio, fueron tomadas usando como referencia el trabajo publicado por Song et al. (2005):

Catalizador CoMo (Vía Hidrogenólisis):



Catalizador NiMo (Vía Hidrogenación):





- Datos experimentales de las fracciones másicas a la salida del reactor por catalizador

Los datos experimentales a la salida del reactor son mostrados en las siguientes tablas:

Tabla 6.10.- Datos a la salida del reactor a las diferentes condiciones de operación para el catalizador CoMo

Catalizador	CoMo					
Temp (K)	613,15		623,15		633,15	
LHSV h ⁻¹	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0
ppm S	210	240	180	200	150	160
%Peso Mono	21,70	22,50	21,30	21,83	20,70	21,50
%Peso Di	3,00	3,11	2,83	2,94	2,72	2,89

Tabla 6.11.- Datos a la salida del reactor a las diferentes condiciones de operación para el catalizador NiMo

Catalizador	NiMo					
Temp (K)	613,15		623,15		633,15	
LHSV h ⁻¹	1.5	2	1.5	2	1.5	2
ppm S	280	320	240	270	170	190
%Peso Mono	20.00	21.30	19.30	20.70	19.17	20.17
%Peso Di	2.70	2.94	2.61	2.67	2.44	2.61

- Parámetros cinéticos

Las ecuaciones cinéticas asumidas son las del trabajo publicado por Chowdhury et al, (2002). Las ecuaciones cinéticas asumidas para el Catalizador CoMo han sido:

$$r_{DIBZTHIO} = -k_{10} \frac{C_{H_2}^{0,56} \cdot C_{DIBZTHIO}^{1,6}}{1 + K_{adp} \cdot C_{H_2S}} \quad (6.13)$$

$$r_{BICHXL} = k_{20} \cdot C_{H_2} \cdot C_{CHXBNZ} \quad (6.14)$$

$$r_{CHXBNZ} = k_{30} \cdot C_{H_2} \cdot C_{BIPHENYL} \quad (6.15)$$

$$k_{10} = \alpha_1 * e^{\frac{-19384}{T}} \quad (6.16)$$

$$k_{20} = \alpha_2 * e^{\frac{-12414}{T}} \quad (6.17)$$

$$k_{30} = \alpha_3 * e^{\frac{-12140}{T}} \quad (6.18)$$

Las ecuaciones cinéticas asumidas para el Catalizador NiMo han sido:

$$r_{DIBZTHIO} = -k_{10} \frac{C_{H_2}^{0,56} \cdot C_{DIBZTHIO}^{1,6}}{1 + K_{adp} \cdot C_{H_2S}} \quad (6.19)$$

$$r_{BICHXL} = k_{20} \cdot C_{H_2} \cdot C_{CHXBNZ} \quad (6.20)$$

$$r_{CHXBNZ} = k_{30} \cdot C_{H_2} \cdot C_{BIPHENYL} \quad (6.21)$$

$$k_{10} = \alpha_1 * e^{\frac{-19384}{T}} \quad (6.22)$$

$$k_{20} = \alpha_2 * e^{\frac{-12414}{T}} \quad (6.23)$$

$$k_{30} = \alpha_3 * e^{\frac{-12140}{T}} \quad (6.24)$$

6.3. Formulación del modelo riguroso

El modelo de simulación del reactor trifásico ha sido desarrollado con las siguientes consideraciones:

- El reactor opera en estado estacionario.
- No hay gradientes de concentración radial.
- El reactor opera en dos condiciones de operación. Una es en condiciones de estado estacionario, isotérmico e isobárico y la segunda es en condiciones de estado estacionario, adiabático e isobárico.
- La velocidad superficial del gas y del líquido son consideradas constantes a través del área transversal del reactor, pero varía a lo largo del reactor.
- El reactor se comporta como un reactor flujo pistón en ambas fases fluidas.
- La resistencia de transferencia de masa gas – líquida es considerada en la interfase correspondiente.
- El fenómeno de transferencia de masa es multicomponente.
- La resistencia de la transferencia de masa intrapartícula y fluido sólido esta descrita por el factor de efectividad global.
- Se considera mojado parcial.
- La reacción ocurre en la superficie activa del catalizador, tanto en la seca como en la mojada.
- La actividad del catalizador no cambia con el tiempo.
- Las reacciones de hidrodesulfurización son descritas por ecuaciones cinéticas del tipo Langmuir – Hinshelwood.

- No se consideran los efectos de condensación y evaporación.

A continuación se presenta las ecuaciones que describen el modelo propuesto del reactor, las cuales incluye, las cinéticas de las reacciones y las transferencias de materia, los balances de masa y de energía:

- Fase gaseosa:

⇒ Para el componente i – esimo:

$$v_G \cdot \frac{dC_{i,G}}{dz} + C_{i,G} \cdot \frac{dv_G}{dz} + k_{L,i} \cdot a_{LG,i} \cdot \left[\frac{C_{i,G}}{H_i} - C_{i,L} \right] + k_{S,i} \cdot a_{SG,i} \cdot [C_{i,G} - C_{i,G}^S] = 0$$

(6.25)

⇒ Para la velocidad del gas:

$$v_G \cdot \sum \frac{dC_{i,G}}{dz} + \frac{dv_G}{dz} \cdot \sum C_{i,G} + \sum k_{L,i} \cdot a_{LG,i} \cdot \left[\frac{C_{i,G}}{H_i} - C_{i,L} \right] + \sum k_{S,i} \cdot a_{SG,i} \cdot [C_{i,G} - C_{i,G}^S] = 0$$

(6.26)

- Fase líquida:

⇒ Para el componente i – esimo:

$$v_L \cdot \frac{dC_{i,L}}{dz} + C_{i,L} \cdot \frac{dv_L}{dz} - k_{L,i} \cdot a_{LG,i} \cdot \left[\frac{C_{i,G}}{H_i} - C_{i,L} \right] + k_{S,i} \cdot a_{SG,i} \cdot [C_{i,L} - C_{i,L}^S] = 0$$

(6.27)

⇒ Para la velocidad del líquido:

$$\frac{dv_L}{dz} \cong \bar{v}_L = \frac{\left((F_T) - \left(\sum_{n=1}^m C_{i,G} * PM_i \right) * v_G \right)}{\sum_{n=1}^m C_{i,L} * PM_i} \quad (6.28)$$

Esta ecuación resulta de despreciar el término $C_{i,L} \cdot \frac{dv_L}{dz}$ con respecto a todos los otros términos del balance de masa líquido total.

➤ Para la fase sólida:

⇒ Reacción en fase gaseosa:

$$k_{S,i} \cdot a_{SG} \cdot [C_{i,G} - C_{i,G}^S] = -\frac{\rho_B \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot (1 - f_w) \cdot \sum v_{i,k} \cdot r_{k,G} \quad (6.29)$$

⇒ Reacción en fase líquida:

$$k_{S,i} \cdot a_{SL} \cdot [C_{i,L} - C_{i,L}^S] = -\frac{\rho_B \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot f_w \cdot \sum v_{i,k} \cdot r_{k,L} \quad (6.30)$$

El balance de energía general:

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{H_G \cdot \left(\sum_{i=1}^{n^{°esp}} C_{i,G} \cdot \frac{dv_G}{dz} + v_G \cdot \sum_{i=1}^{n^{°esp}} \frac{dC_{i,G}}{dz} \right) + H_L \cdot \left(\sum_{i=1}^{n^{°esp}} C_{i,L} \cdot \frac{dv_L}{dz} + v_L \cdot \sum_{i=1}^{n^{°esp}} \frac{dC_{i,L}}{dz} \right)}{Cp_G \cdot \left(\sum_{i=1}^{n^{°esp}} C_{i,G} \cdot v_G \right) + Cp_L \cdot \left(\sum_{i=1}^{n^{°esp}} C_{i,L} \cdot v_L \right)} \quad (6.31)$$

La correlación usada para calcular la fracción mojada es la de Mills y Dudokovic (1981):

$$f_w = 1 - \exp \left[-1.35 * Re_L^{0.333} * Fr_L^{0.235} We_L^{-0.17} * \left(\frac{a_t * d_p}{\varepsilon_b^2} \right)^{-0.0425} \right] \quad (6.32)$$

y el coeficiente de transferencia de masa gas – líquido se determinó por la correlación publicada por Goto y Smith, (1975). Para las condiciones del sistema, la correlación del sistema se encuentra en la publicación de Sahora y Nigam, (1996):

$$\frac{k_{L,i} a_{L,G,i}}{D_{i,L}} = 12900 * \left(\frac{L_m}{\mu_L} \right)^{0.39} * \left(\frac{\mu_L}{\rho_L * D_{i,L}} \right)^{0.5} \quad (6.33)$$

Para determinar el coeficiente de transferencia gas – líquido, se requiere conocer la difusividad del soluto i en el líquido ($D_{i,L}$). Se asume dilución infinita, y la difusividad es estimada por la correlación de Tyn – Calus, publicada por Reid et al., (1987):

$$D_{i,L} = \left(8.93e - 4 * \frac{v_L^{0.267}}{v_i^{0.433}} * \frac{T}{\mu_L} \right) \quad (6.34)$$

Los volúmenes molares fueron estimados a través de sus volúmenes críticos, usando la correlación reportada en Perry y Green (1984).

$$v = 0.285 * v_c^{1.048} \quad (6.35)$$

6.4. Implementación del modelo riguroso propuesto

El reactor es representado como un grupo repetitivo de secciones, tal como se muestra en la figura 6.1, donde cada sección está constituida por un flash que representa el fenómeno de transferencia de masa (Flash), y las ecuaciones del balance de masa por reacción química (Reactor). El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias son resueltas por un método de integración numérica, siendo cada sección un paso de integración (ΔZ_i).

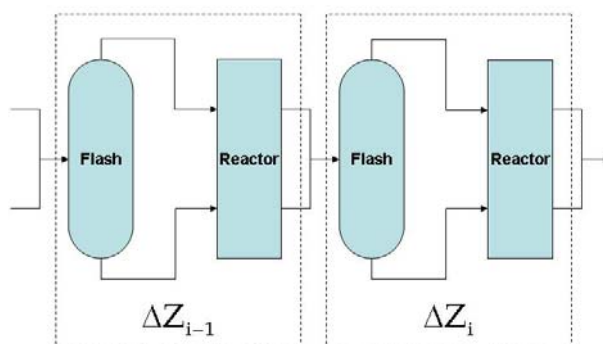


Figura 6.1.- Esquema del modelo del reactor

En cada paso de integración se utilizan métodos termodinámicos que permiten estimar a través del flash las propiedades físicas requeridas para determinar los parámetros: constante de Henry, factor de mojado y el coeficiente de transferencia de masa, necesarios para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, (ver figura 6.2).

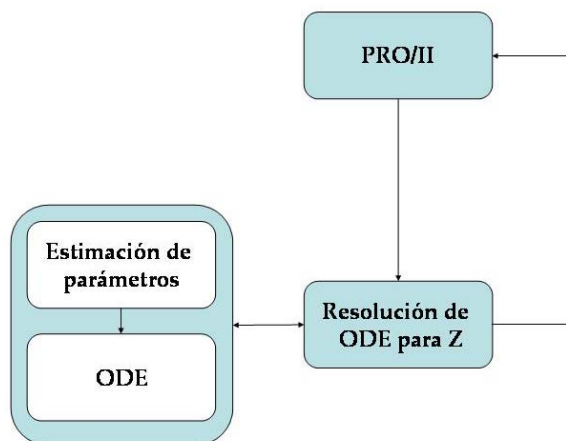


Figura 6.2.- Diagrama de Implementación de modelo del sistema de ecuaciones diferenciales

Al sistema de simulación PROvision se le añadió subprogramas del modelo desarrollado del reactor, con el fin de incorporar el reactor trifásico más apropiado para el desarrollo del presente trabajo.

Este proceso de integrar subrutinas añadidas por el usuario implica compilar los códigos del usuario en FORTRAN y unirlos con las rutinas del PROvision, creando una nueva versión del programa modular del PROvision. Las rutinas de cálculo donde el usuario puede incorporar sus propias subrutinas son: termodinámica, propiedades de transporte, operaciones unitarias, cinética de las reacciones.

Se crearon las librerías requeridas y se integró con el sistema de simulación PROII de acuerdo con el diagrama mostrado en la figura 6.3.

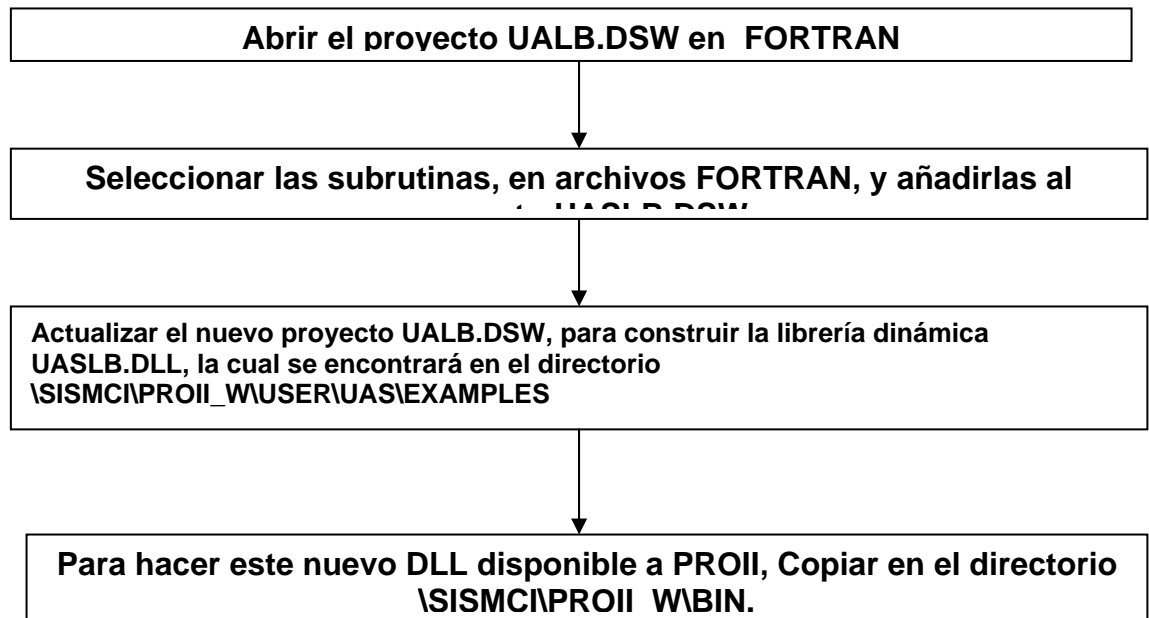


Figura 6.3.- Diagrama de la librería dinámica entre FORTRAN y PROII

- Algoritmo de la unión entre el modelo planteado de reactor trifásico de lecho fijo y el PROII

A continuación se presenta el algoritmo que une el modelo matemático del reactor y el programa de simulación comercial.

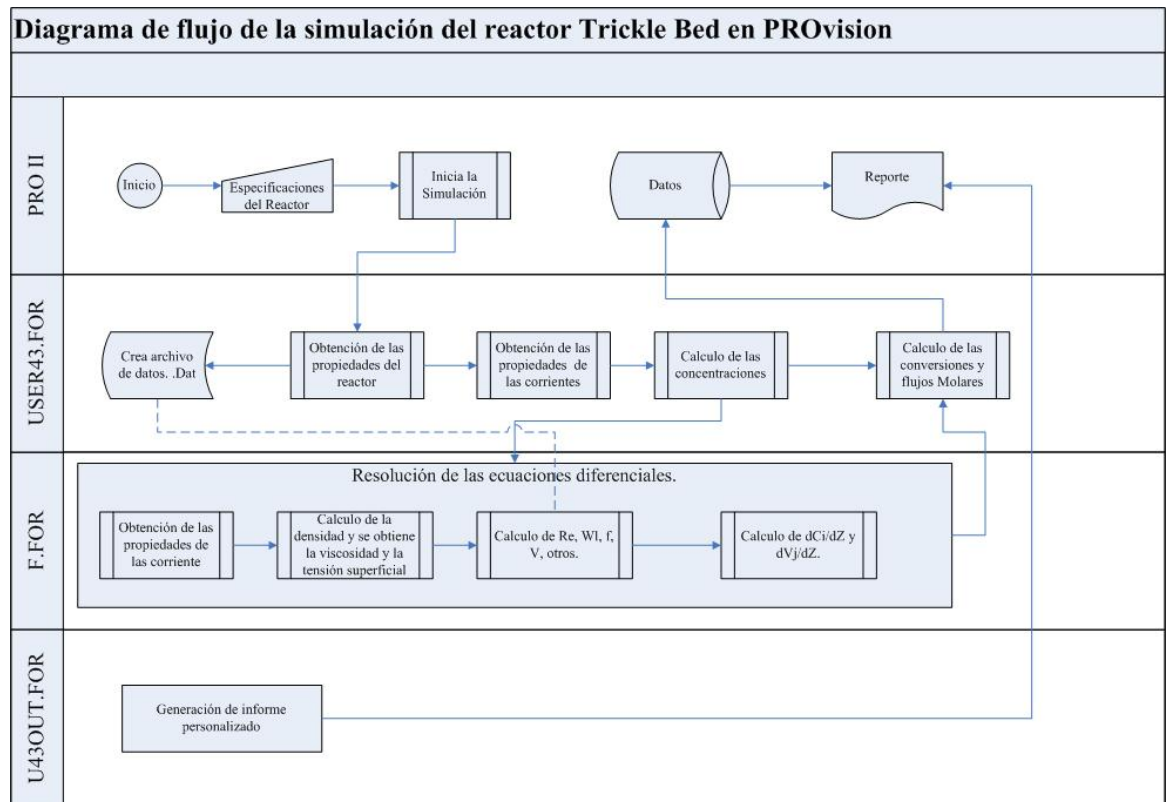


Figura 6.4.- Diagrama general de simulación en el PROII del modelo del reactor trickle - bed

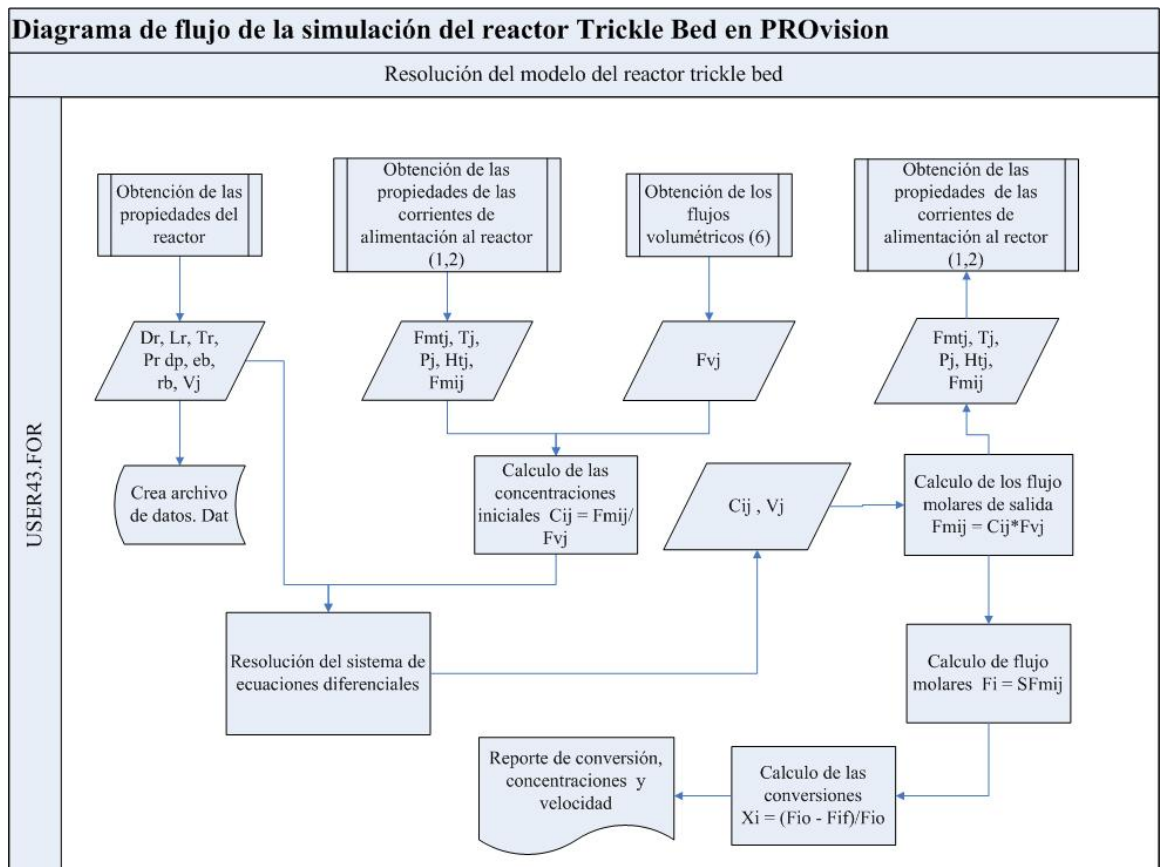


Figura 6.5.- Diagrama del sistema de ecuaciones diferenciales

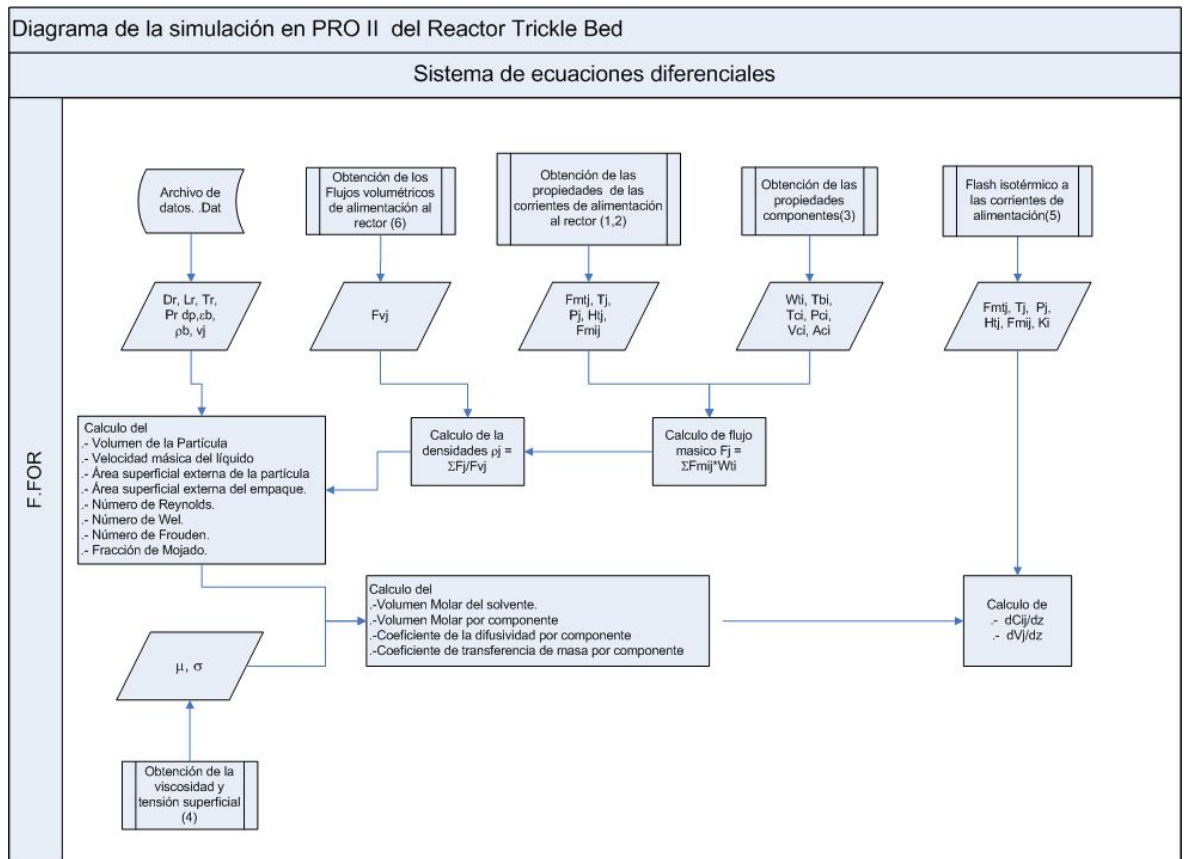


Figura 6.6.- Diagrama del modelo del reactor trickle – bed como una unidad añadida por el usuario (UAS)

6.5. Resultados y análisis

Se desarrolló un modelo matemático pseudohomogéneo detallado del reactor trifásico de lecho fijo de hidrodesulfuración de gasóleo, aplicado a un caso estudio de un sistema de reacciones complejas en serie y en paralelo que ocurren para los dos catalizadores más usados en estos reactores, el catalizador Cobalto – Molibdeno y el catalizador Níquel – Molibdeno. Este modelo es parte de la arquitectura de un simulador de procesos comercial, lo que permitió usar la base de datos físico – química de los componentes y la base de datos termodinámica para los casos de estudio generados.

Se generaron dos modelos matemáticos del reactor trifásico de lecho fijo. Uno, el cual no se consideró la difusión de todos los componentes y el mojado parcial del catalizador y otro, en donde si se consideraron estos aspectos. La validación de los modelos se realizó en tres etapas.

En una primera etapa de simulación, el modelo matemático desarrollado para la simulación del reactor, fue probado con los valores de los parámetros cinéticos y de la constante de adsorción de las ecuaciones de las velocidades de las reacciones, encontrados en la bibliografía. Los resultados obtenidos fueron las concentraciones a la salida del reactor, los cuales fueron comparados con los resultados experimentales, observándose que las diferencias entre ellas eran importantes, por lo que se debieron ajustar estos parámetros.

En una segunda etapa de simulación, se desarrolló un modelo matemático donde sólo contenía las ecuaciones cinéticas para la determinación de los parámetros correspondientes. Los datos utilizados fueron los datos del reactor de la planta piloto. El modelo se desarrolló sin la consideración de la transferencia de masa y sin el factor de mojado, porque el experimento a nivel de planta piloto se realizó considerando el uso de inertes no porosos, para así lograr un comportamiento similar al de la planta comercial, con respecto al mojado pobre, efecto de pared, retro mezclado de líquido, efectos de transferencia de masa y efectos de la temperatura.

El total de parámetros a determinar era de ocho y el sistema de ecuaciones generado era de seis, por lo que se asumió los valores reportados en la bibliografía para las dos constantes de absorción en las ecuaciones de hidrodesulfuración. El método utilizado para obtener estos parámetros cinéticos fue el algoritmo metaheurístico de optimización *Simulated Annealing*. Los resultados obtenidos se observan en las tablas 6.12 y 6.13.

Tabla 6.12.- Parámetros cinéticos para catalizador CoMo

Parámetro	Valor	Unidades
α_1	7,00225E+14	$(\text{m}^3)^{2,16}/(\text{kg}*\text{kmol}^{1,16}*\text{h})$
Kad	15399,8562	m^3/kmol
α_2	3,49334E+05	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg}*\text{kmol}*\text{h})$
α_3	8,77618E+05	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg}*\text{kmol}*\text{h})$

Tabla 6.13.- Parámetros cinéticos para catalizador NiMo

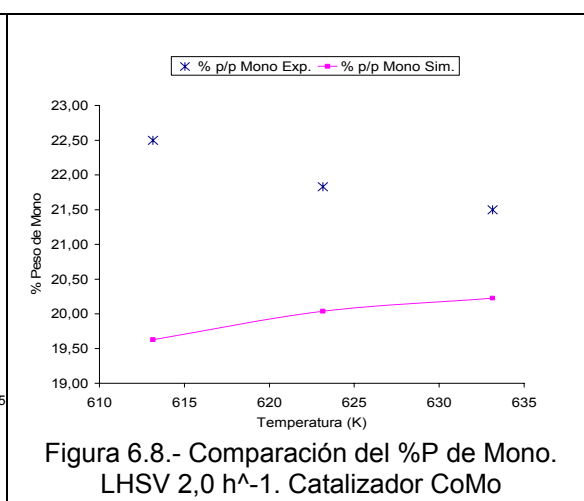
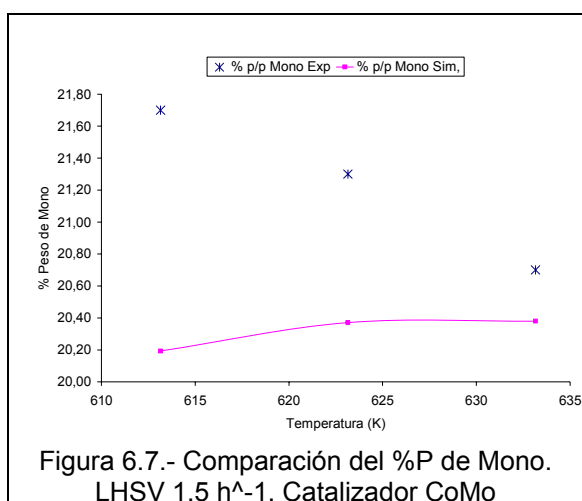
Parámetro	Valor	Unidades
α_1	8,98949E+14	$(\text{m}^3)^{2,16}/(\text{kg}*\text{kmol}^{1,16}*\text{h})$
Kad	11094,5931	m^3/kmol
α_2	2,73292E+05	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg}*\text{kmol}*\text{h})$
α_3	1,27476E+06	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg}*\text{kmol}*\text{h})$

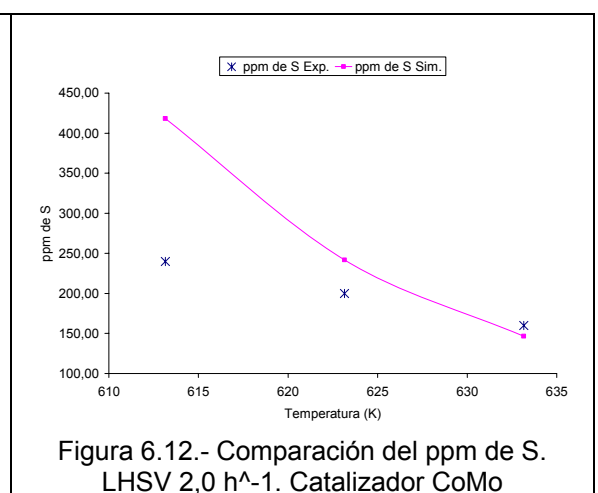
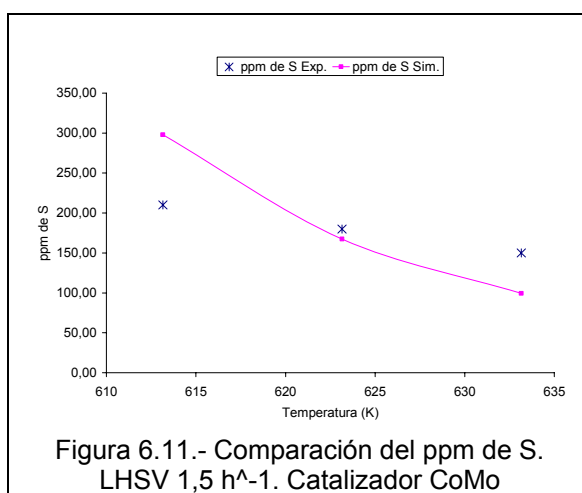
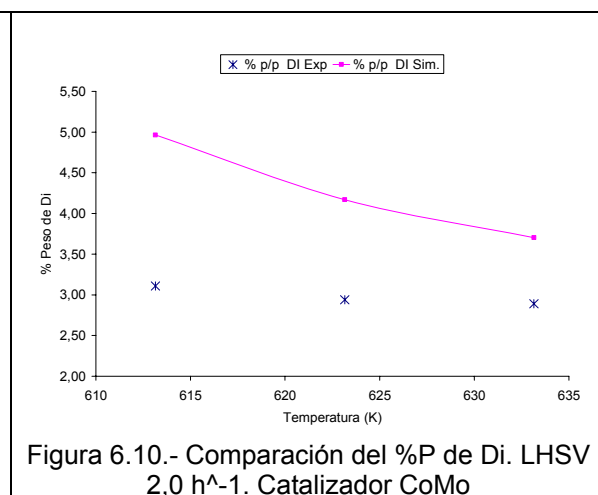
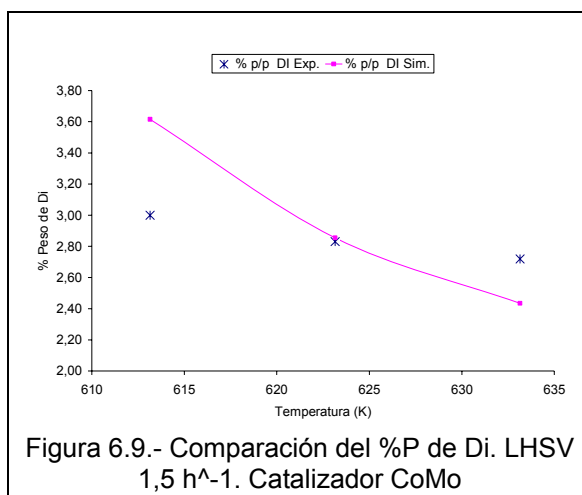
Para esta tercera etapa de la simulación, se trabajó con el modelo matemático al que se le añadieron las correlaciones para considerar la difusión de todos los componentes y el mojado parcial del catalizador, tal como ocurre en los reactores a gran escala.

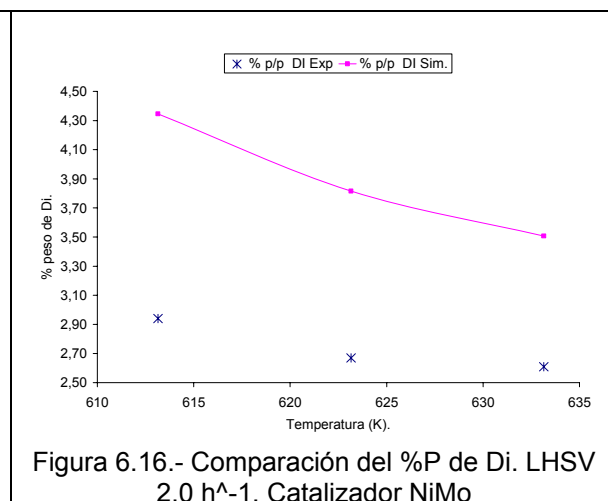
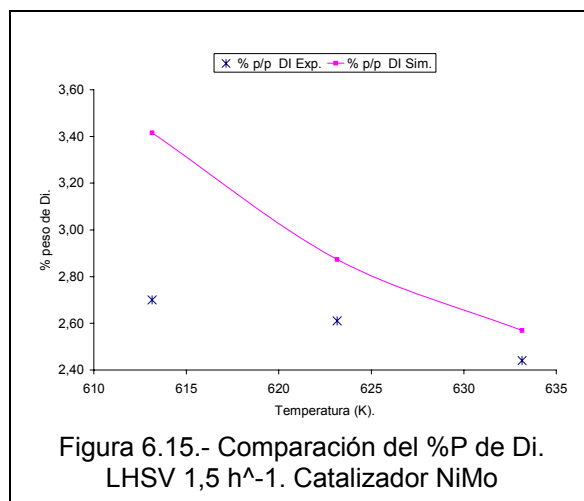
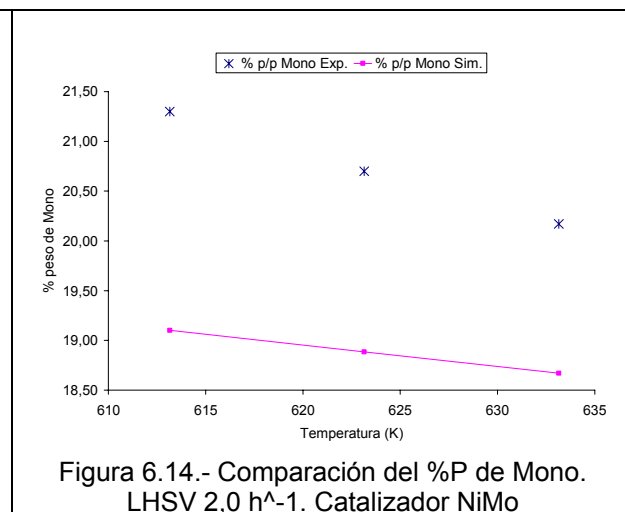
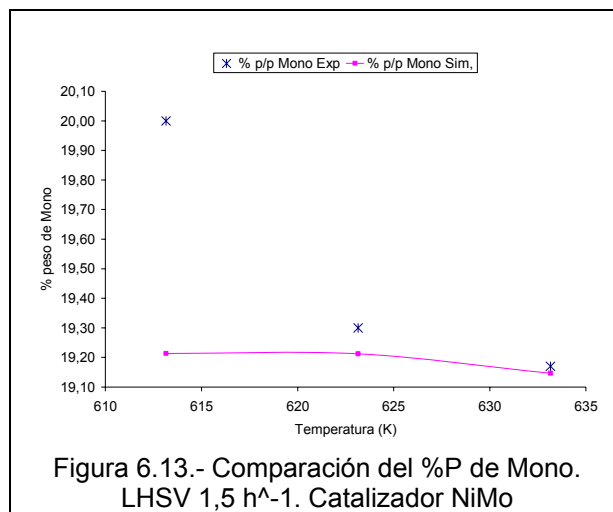
La validación en esta etapa del modelo, se realizó comparando los resultados obtenidos por el modelo matemático con los datos experimentales de la concentración de salida del reactor de la planta piloto, pero se utilizaron los datos del reactor de la planta comercial. Se usó un diseño de experimento matemático, el cual se dividió en dos secciones. Una de las secciones se realizó variando la temperatura de alimentación del reactor, pero el reactor se mantuvo en modo de operación isotérmico y la otra sección, se realizó empleando dos modos de operación de la velocidad espacial líquida horaria del reactor. Adicionalmente, este experimento matemático fue realizado para los dos tipos de catalizadores en

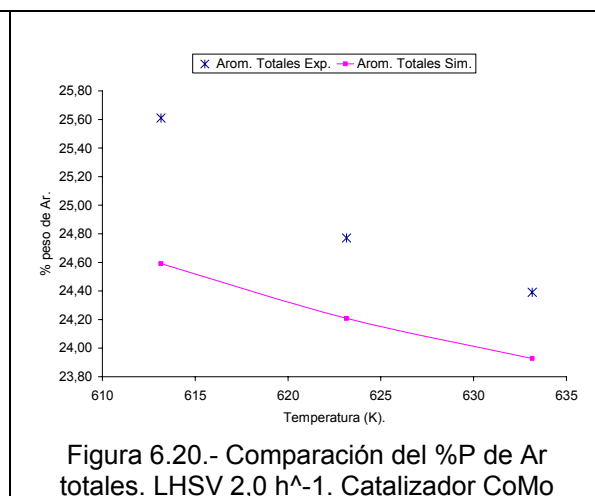
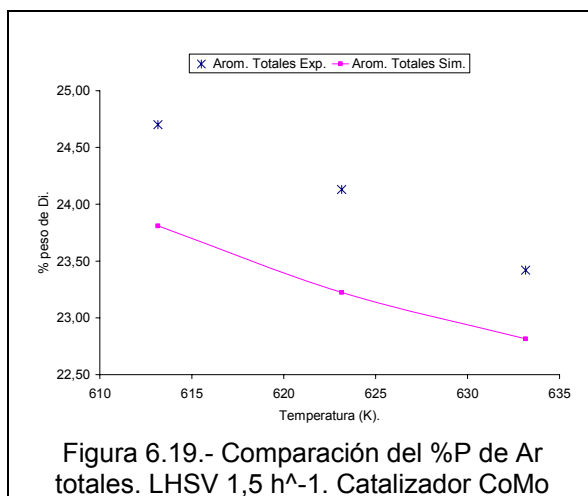
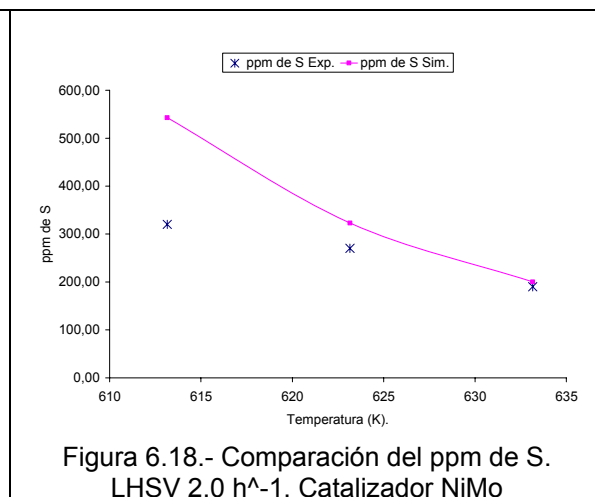
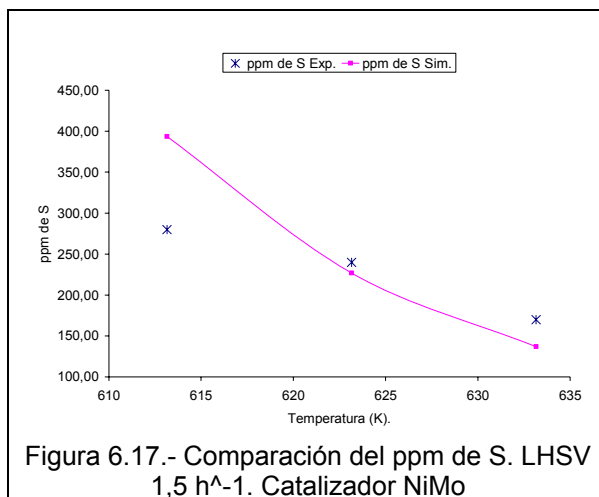
estudio. En cada caso se midió la concentración de sulfurados, monoaromáticos, diaromáticos, aromáticos totales a la salida del reactor. También se simuló un caso para una condición de operación adiabática del reactor.

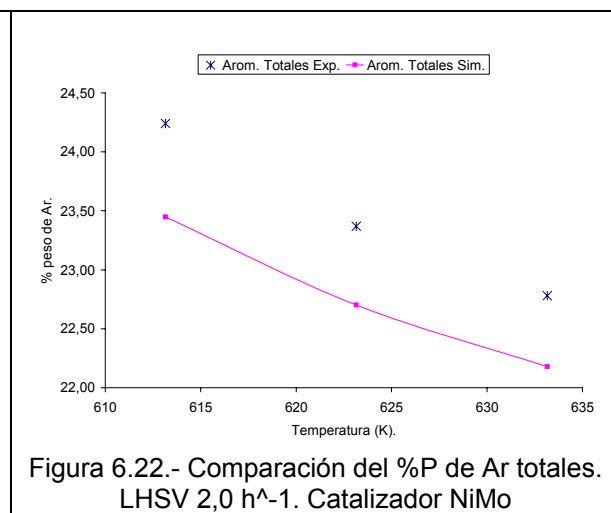
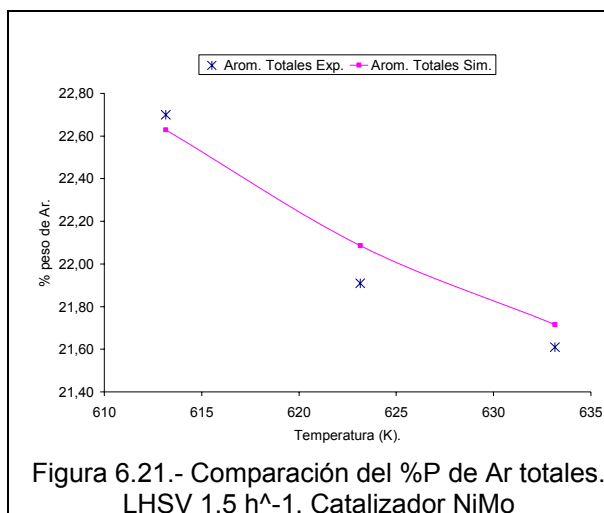
Las figuras 6.7 a la 6.22 muestran las evoluciones obtenidas de partes por millón de sulfurados a la salida del reactor y porcentaje en peso de los diaromáticos, monoaromáticos y aromáticos totales a través del modelo de reactor obtenido en este estudio para el caso isotérmico.









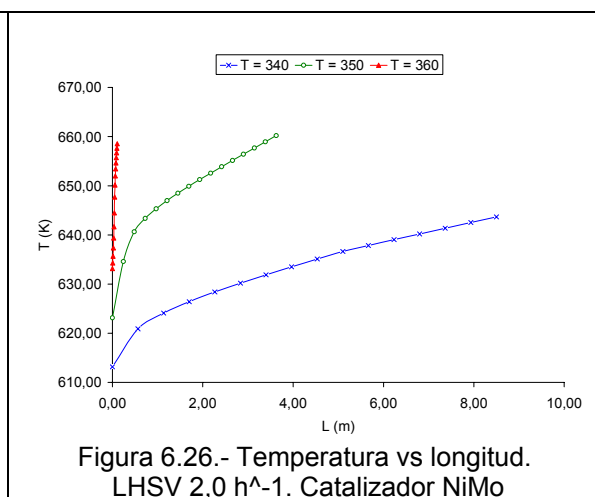
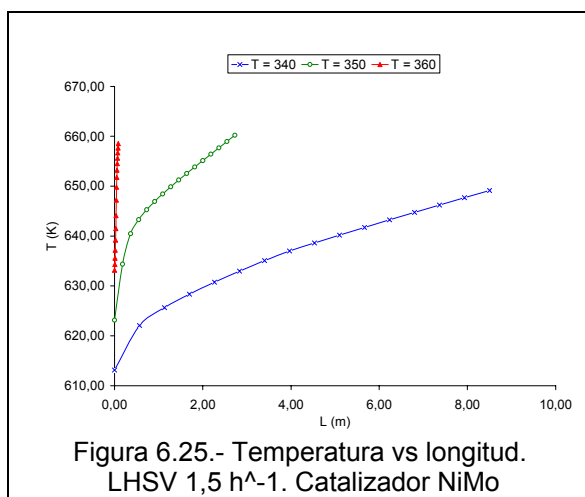
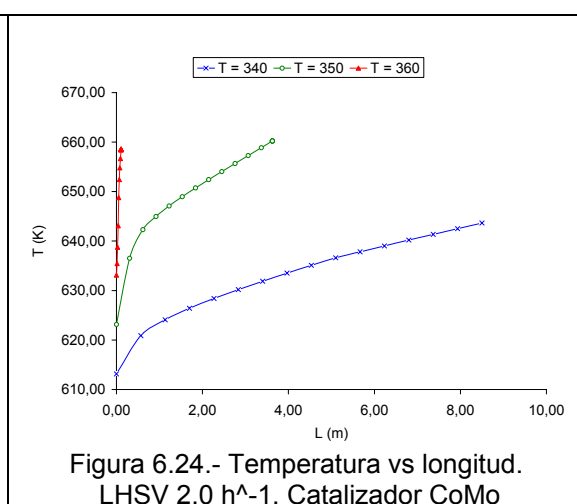
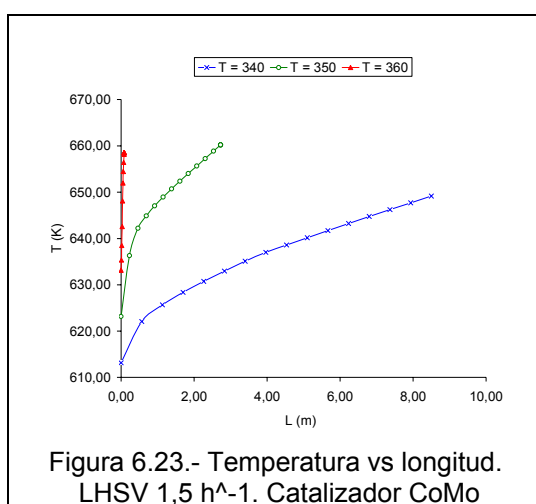


Como se observa en las figuras 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18, aunque la diferencia de los valores obtenidos entre el resultado del modelo y el experimental es muy poca, la tendencia no es la misma. Pero si se presta atención a los gráficos 6.19, 6.20, 6.21 y 6.22, se percibe la misma tendencia para los aromáticos totales. Estos resultados pueden ser debido a que se propuso como vía de reacción para el catalizador CoMo/Al₂O₃ la vía directa o la hidrogenólisis, y para el catalizador para el NiMo/Al₂O₃ la vía de hidrogenación, lo que implicó que para el catalizador CoMo se favorecería la producción de monoaromáticos y para el catalizador NiMo/Al₂O₃ se favorecería la producción de naftenos. Pero en los datos consultados, en la corriente la salida del reactor no se midió la cantidad de naftenos, por lo que no se logró el mejor valor de ajuste de las constantes cinéticas. Adicionalmente, el sistema para obtener los parámetros cinéticos y la constante de absorción en la reacción de hidrodesulfuración, generaban un total de ocho incógnitas a determinar para un sistema de ecuaciones no lineales, donde los datos disponible para generar los parámetros a través de métodos de optimización era muy escasa, por lo que se ajustó en función de los aromáticos totales.

Este mismo problema se puede apreciar en los gráficos donde se muestran las partes por millón de sulfurados a la salida del reactor.

En este caso, la expresión cinética contiene la constante cinética y la constante de adsorción; y para poder determinar la constante cinética se debió asumir los valores reportados en la bibliografía para la constante de absorción.

Las figuras 6.23 a la 6.26, muestran las tendencias del perfil de la temperatura a lo largo del reactor, para las tres temperaturas de entrada al sistema.



Como se observa en las figuras anteriores, cuando la alimentación entra a una temperatura de 613,15 K, se tiene un incremento de temperatura en el sistema de 36 K, pero cuando la alimentación entra a 623,15 K, el incremento de temperatura es de 37 K, a una longitud de 2,73 m del reactor y cuando la alimentación entra a una temperatura de 633,15 K, el incremento es de 25,4 K para una longitud de reactor de 0,08 m. En los dos últimos casos, el gasóleo se evapora totalmente cuando llega a la temperatura de 660K por lo que el modelo no es válido para un sistema totalmente en fase gaseosa.

En una cuarta etapa de simulación, se trabajó con el modelo propuesto en la tercera etapa para obtener el comportamiento de la variación de la velocidad del gas y del líquido a lo largo del reactor a isotérmico y no isotérmico, y también se estudió la variación del coeficiente de transferencia de masa y el coeficiente de mojado a lo largo del reactor isotérmico y no isotérmico.

Esta etapa de simulación permite obtener resultados sobre el comportamiento del modelo cuando se considera la velocidad superficial del gas y del líquido constante a través del área transversal del reactor, pero varía a lo largo del mismo, y se observa el comportamiento del mojado parcial de catalizador y del fenómeno de transferencia de masa multicomponente a lo largo del reactor. Las figuras 6.27 a la 6.30 muestran las tendencias del comportamiento de la velocidad del gas y del líquido isotérmico y no isotérmico. Las figuras 6.31 y 6.32 muestran las tendencias del factor de mojado a lo largo del reactor isotérmico y no isotérmico. Las figuras 6.33 a la 6.36 muestran las tendencias de los coeficientes de transferencia de masa gas – líquido de los compuestos a lo largo del reactor isotérmico y no isotérmico.

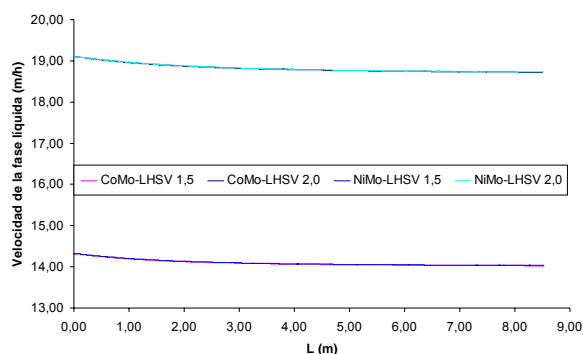


Figura 6.27.- Variación de la vl vs la longitud. Isotérmico. To = 613,15 K.

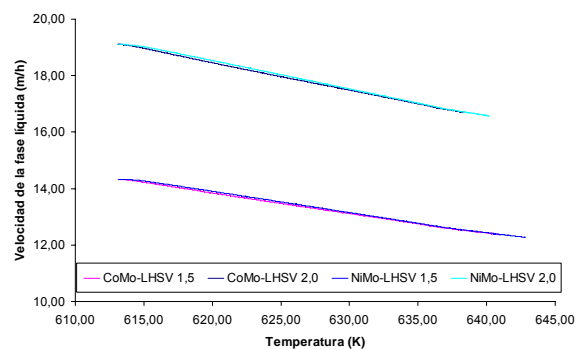


Figura 6.28.- Variación de la vl vs la longitud. No isotérmico. To = 613,15 K.

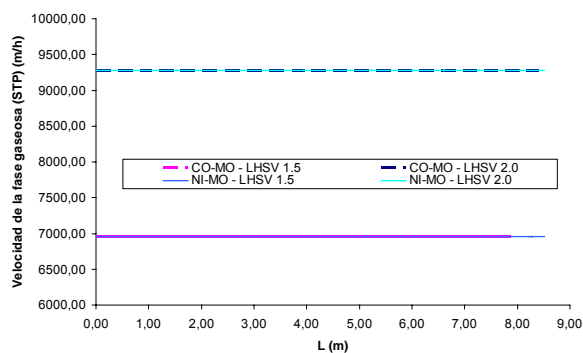


Figura 6.29.- Variación de la vg (STP) vs la longitud. Isotérmico. To = 613,15 K.

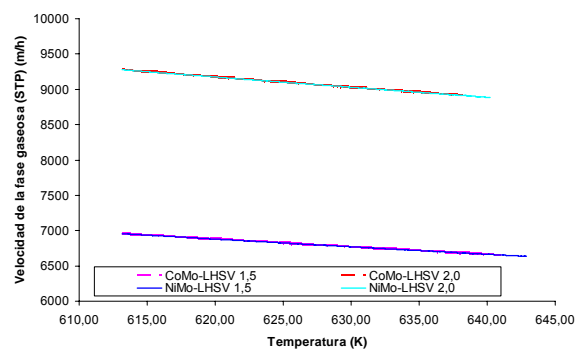


Figura 6.30.- Variación de la vg (STP) vs la longitud. No isotérmico. To = 613,15 K.

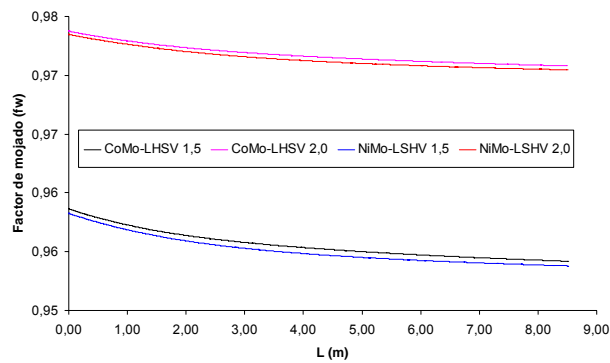


Figura 6.31.- Variación del fw vs la longitud.
Isotérmico. $T_o = 613,15$ K.

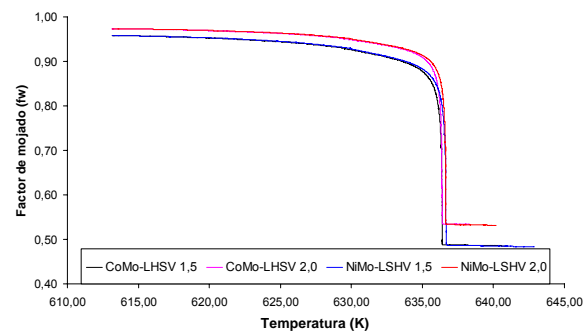


Figura 6.32.- Variación del fw vs la longitud.
No isotérmico. $T_o = 613,15$ K.

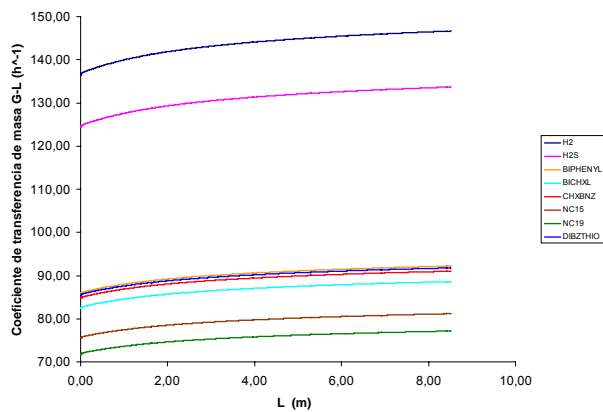


Figura 6.33.- Variación del CTM G-L vs la longitud.
Isotérmico. $T_o = 613,15$ K. CoMo y NiMo.
 $LHSV = 1,5$ h⁻¹

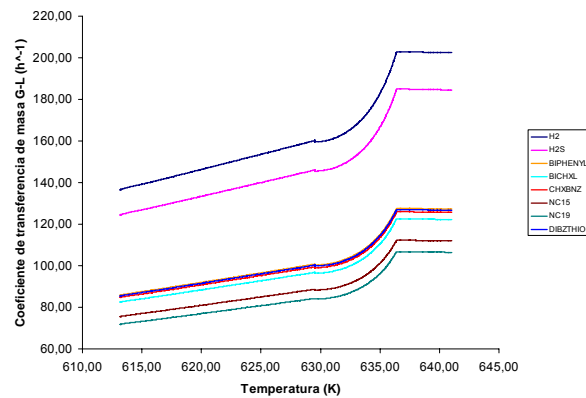
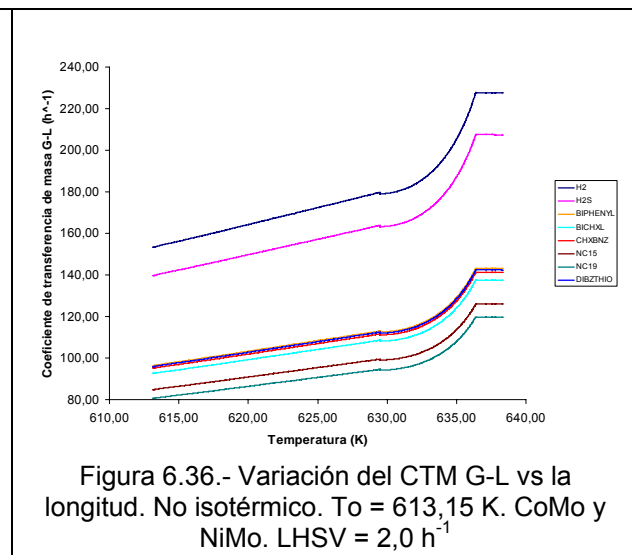
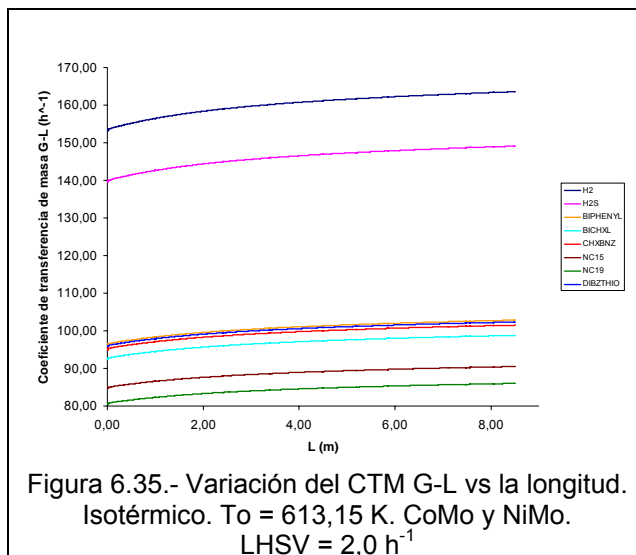


Figura 6.34.- Variación del CTM G-L vs la longitud.
No isotérmico. $T_o = 613,15$ K. CoMo y NiMo.
 $LHSV = 1,5$ h⁻¹



Satterfield (1975), reporta condiciones de flujos límites representativos para reactores trifásicos de lecho fijo y flujo equicorriente, tanto para reactores a escala comercial como a escala piloto. El rango de operación de la velocidad líquida de operación para el reactor a escala industrial va desde 3,05 m/h a 91,44 m/h y el rango de operación de la velocidad del gas (STP) va desde 2712,72 m/h a 81076,80 m/h. Las velocidades de operación utilizadas en el modelo fueron, para la velocidad del gas 6957,35 m/h (STP) y 9276,76 m/h (STP) y para la velocidad del líquido 14,32 m/h y 19,10 m/h respectivamente. Como se puede observar, ambas condiciones de operación se encuentran dentro del rango publicado por Satterfield, para velocidades de reactores a escala industrial. La variación de las velocidades reportadas por el modelo a través de las ecuaciones 6.26 y 6.28 se muestran en la tabla 6.14 y 6.15:

Tabla 6.14.- Variación de la velocidad a lo largo del reactor.
Isotérmico. $T_o = 613,15 \text{ K}$

	LSHV 1.5 h^{-1}			LSHV 2.0 h^{-1}		
Velocidad (m/h)	Inicial	Final	% Desv.	Inicial	Final	% Desv.
vg (STP)	6957,35	6957,35	0	9276,76	9276,76	0
vl	14,32	14,03	-2,07	19,18	18,72	-1,99

Tabla 6.15.- Variación de la velocidad a lo largo del reactor.
No isotérmico. $T_o = 613,15 \text{ K}$

	LSHV 1.5 h^{-1}			LSHV 2.0 h^{-1}		
Velocidad (m/h)	Inicial	Final	% Desv.	Inicial	Final	% Desv.
vg (STP)	6957,35	6655,58	-4,34	9276,76	8911,70	-3,94
vl	14,32	12,37	-13,62	19,18	16,71	-12,54

Si se miran las figuras desde la 6.31 a la 6.36, se tiene que en las figuras 6.31, 6.33 y 6.35 se graficó la variación del factor de mojado y de los coeficientes de transferencia de masa para el caso donde el sistema es isotérmico y varía la velocidad del flujo a lo largo del reactor. En estos gráficos se observa una tendencia muy suave de variación de estos parámetros. En la figura 6.31 se tiene una disminución suave del factor de mojado en función de la disminución de la velocidad del líquido a lo largo del reactor operado isotérmicamente. En las figuras 6.33 y 6.35 se tienen la variación de los coeficientes de transferencia de masa multicomponente, el cual aumenta suavemente al disminuir la velocidad del líquido a lo largo del reactor.

En las figuras 6.32, 6.34 y 6.36 se tiene cómo varía el factor de mojado y los coeficientes de transferencia de masa multicomponentes a variar la velocidad a lo largo del reactor y operando el reactor de manera no isotérmica. En la figura 6.32 se observa que el factor de mojado disminuye drásticamente en el momento en el cual el reactor alcanza los 635 K. Igualmente se observa un cambio en el comportamiento de los coeficientes de transferencia de masa de los compuestos en el momento de que el reactor pasa la temperatura de 630 K.

El factor de mojado depende de los números adimensionales de Reynolds, de Froude y de Weber. Reynolds es un número adimensional que incorpora la viscosidad del flujo. Froude es un número adimensional que expresa la relación entre las fuerzas de inercia y las de gravedad y Weber es un número adimensional que expresa la relación entre las fuerzas de inercia y las fuerzas de tensión superficial. La influencia de las fuerzas de inercia, representadas por la variación de la velocidad del líquido son menores que la influencia de la variación de la temperatura a lo largo del reactor, lo cual a su vez, influye directamente en la viscosidad, densidad y tensión superficial. Estas propiedades físicas disminuyen al aumentar a temperatura a lo largo del reactor, lo que tiene una incidencia directa en los números adimensionales. A lo largo del reactor la viscosidad del líquido disminuye, por lo que el Re_L aumenta, y en correlación del factor de mojado, ecuación 6.32, el Re_L está elevado a un número positivo. La densidad del líquido también disminuye, por lo que el Fr_L disminuye ya que la densidad está en denominador elevado al cuadrado y la tensión superficial del líquido disminuye por lo que el We_L aumenta, pero en la correlación del factor de mojado está elevado a un número negativo, por lo que este número disminuye en la correlación. La consecuencia de esta combinación es que el factor de mojado disminuye a medida que disminuye la velocidad del líquido y aumenta la temperatura del sistema.

Con respecto al coeficiente de transferencia de masa de los compuestos, estos aumentan al disminuir la velocidad del líquido y al aumentar la temperatura. Si se observa la correlación de la constante de transferencia de masa, ecuación 6.33, se observa que es directamente proporcional a la difusividad, la cual es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la viscosidad, ver ecuación 6.34, por lo que el comportamiento de los coeficientes de transferencia de masa está determinado por la ecuación de la difusividad, la cual aumenta al aumentar la temperatura.

El modelo pseudohomogéneo propuesto para la simulación del reactor de hidrotratamiento de lecho fijo, unido a un simulador comercial, permite realizar simulaciones para obtener los límites de operación con respecto a la temperatura del sistema en estudio.

6.6. Conclusiones

Paralelo a la necesidad de desarrollar un modelo cinético que persiga como fin único la caracterización del producto obtenido, es necesario desarrollar una herramienta para describir el comportamiento del reactor, para ello en esta parte del trabajo se ha presentado un modelo matemático que permite analizar el reactor de hidrodesulfuración de gasóleos. Aunado a esto y con el objetivo de describir el comportamiento global del proceso de hidrotatamiento, el modelo del reactor es parte de la arquitectura de un simulador de procesos comercial, el cual permitirá desarrollar el esquema del proceso usando el modelo de reactor propuesto en este trabajo. Este modelo matemático del reactor trifásico de lecho fijo de hidrodesulfuración de gasóleo es riguroso, aplicado a un caso de estudio de un sistema de reacciones complejas en serie y en paralelo que ocurren para los dos catalizadores más usados en estos reactores, el catalizador Cobalto – Molibdeno y el catalizador Níquel – Molibdeno.

El modelo matemático desarrollado es un modelo pseudohomogéneo, que incorpora reacciones en la fase líquida y en la fase gaseosa, los efectos de transferencia de masa gas – líquido, el mojado parcial externo y el factor de efectividad global que incluye los efectos de transferencia de masa sólido – fluido y la resistencia a la difusión en los poros del catalizador.

Los datos utilizados pertenecen a una serie de experimentos a nivel de planta piloto y de planta comercial, los cuales fueron publicados por Ancheyta et al (1999, 2001, 2001 y 2004). El experimento a nivel de planta piloto se realizó considerando el uso de inertes no porosos, para así lograr un comportamiento similar al de la planta comercial, con respecto a mojado pobre, efecto de pared, retro mezclado de líquido, efectos de transferencia de masa y efectos de la temperatura. Esta etapa del experimento permitió obtener los datos experimentales de la composición de la corriente de salida y las velocidades de operación del reactor. A partir de estos datos la construcción del modelo matemático para la simulación, se obtuvieron los valores de los parámetros cinéticos. Posteriormente, para generar los datos requeridos en la programación matemática se tomó como referencia el trabajo de Ancheyta et al, (2004), el cual

publicó datos de un reactor a escala comercial. En esta parte del trabajo se obtuvieron los nuevos valores de las velocidades de operación. Para eso, se asumió que se mantiene la velocidad espacial igual para cada nivel del reactor (planta piloto y planta comercial). Esto permitió realizar el escalamiento a nivel comercial, y se determinaron las nuevas velocidades de operación del reactor (escala comercial). Adicionalmente se le añadió al modelo las correlaciones que permitieran reproducir comportamientos de mojado parcial, la transferencia de masa de todos los componentes del sistema y el comportamiento del sistema en fase líquida y en fase gaseosa.

Se observó que los parámetros considerados en el modelo, tales como el factor de mojado y los coeficientes de transferencia de masa, varían a lo largo del reactor, por lo que se recomienda, obtener estos parámetros en cada etapa de cálculo, sobre todo si se quiere simular un reactor que opera en condiciones no isotérmicas.

El modelo obtenido permite reproducir los datos experimentales cuando el sistema opera a temperatura constante. Cuando el sistema opera adiabáticamente, se observa una evaporación total del gasóleo después de que el reactor alcanza temperaturas de 659 K, por lo que el modelo en su versión actual, opera bajo la restricción de que no haya vaporización total, ya que las correlaciones usadas están basadas en propiedades químicas para la fase líquida.

7. OPTIMIZACIÓN DETERMINISTA DEL REACTOR DE HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS MEDIOS

*“Observar sin pensar es tan peligroso
como pensar sin observar”*

Ramón y Cajal

7.1. Introducción

En este capítulo se desarrolla un modelo que permite obtener la mejor distribución de dos tipos de lecho catalíticos en un reactor flujo pistón, modelado como N reactores mezcla completa en serie, para dos modos de operación. El sistema reactivo contempla reacciones series-paralelas. Esta superestructura consta de N unidades, donde se estudia la existencia o no de las mismas y la selección de un tipo de catalizador por unidad, para que genere como resultado la mejor combinación de catalizadores y el tamaño del equipo, minimizando el coste total anual de operación y de inversión. La variable de operación seleccionada para el estudio de diferentes casos de operación es el caudal de alimentación del destilado medio a tratar en el reactor.

La síntesis de un proceso, y en este caso específico de síntesis de reactores químicos, consiste en encontrar una configuración factible que satisfaga un conjunto de metas y especificaciones. Esto implica que definidas las entradas del proceso (por ejemplo, el caudal y la composición de alimentación), seleccionados los tipos de reactores que se puede emplear y su ubicación en el diagrama de flujo, así como también especificados los productos deseados, el problema de síntesis determina el arreglo óptimo de equipos y sus interconexiones que transforman las entradas en los productos finales.

El empleo de la programación matemática para abordar el problema de síntesis consiste básicamente de tres pasos (Grossmann, 1996). El primer paso consiste en postular una superestructura, entendida como una representación gráfica del problema que incluye todas las posibles opciones de diseño, de las cuales será seleccionada la

solución óptima. Una vez que esta representación ha sido construida, el segundo paso consiste en transformarla en una representación matemática. Cada elemento de la superestructura se traduce en ecuaciones de diseño y las interconexiones entre las unidades se transforman en balances de masa y energía. El programa matemático generalmente involucra variables discretas para la selección de la configuración del proceso y variables continuas, las cuales representan matemáticamente las condiciones de operación del proceso. El tercer paso involucra la solución de la formulación matemática propuesta, que consiste en determinar los valores óptimos para las variables de diseño y de operación.

El modelo propuesto permite predecir la distribución óptima de dos tipos de lecho catalíticos en un reactor flujo pistón, modelado como N reactores de mezcla completa en serie. El sistema reactivo de este reactor contempla reacciones series-paralelas. La superestructura está propuesta como un conjunto de N reactores de mezcla completa, llamadas unidades. Cada unidad representa un modo de operación que depende del tipo de catalizador que puede ser usado.

Por lo tanto se propone una superestructura que contenga una configuración de lechos catalíticos con los dos tipos de catalizadores más utilizados en hidrotratamiento de destilados medios, además la alimentación al reactor es hidrógeno y gasóleo en equicorriente, con una relación de alimentación fija, tal que muestre como resultado la mejor combinación de catalizadores y el tamaño del equipo, minimizando el coste total anual de operación y de inversión.

En este tipo de problemas de optimización, se presentan dos variables discretas para cada unidad, las cuales entran en la categoría de variables binarias. La primera, permite decidir la existencia o no de la unidad, y la segunda, permite decidir la selección de un tipo de catalizador por unidad, con la finalidad de minimizar los costes. Estos problemas caen dentro de la categoría de MINLP.

7.2. Consideraciones del modelo

El modelo de optimización determinista o programación matemática determinista, ha sido desarrollado con las siguientes consideraciones:

- El reactor de hidrotratamiento se comporta como un reactor de flujo pistón pero se simula como N reactores de mezcla completa.
- El valor de N es igual a 8.
- El reactor opera en estado estacionario.
- No se considera el fenómeno de difusión en el sistema reactivo.
- Los órdenes de las concentraciones en las ecuaciones de las velocidades de la reacción de hidrodesulfuración se asumen igual uno, para disminuir la no linealidad del sistema y se ajustan las constantes de velocidad para los datos experimentales y este nuevo orden de reacción.
- El sistema opera con una alimentación en equicorriente.
- Se plantea una superestructura para la distribución de catalizador según el tipo de catalizador.
- Se estudia un modelo de operación isotérmica y un modelo de operación adiabática.
- Se utiliza programación matemática determinista con las siguientes funciones objetivos:
 - ⇒ Minimizar la cantidad de aromáticos azufrados.
 - ⇒ Maximizar la producción de monoaromáticos.
 - ⇒ Maximizar la producción de naftenos.
 - ⇒ Minimizar el coste total anual (CTA) considerando el coste derivado de la inversión de catalizador y del tanque reactor y el coste del hidrógeno consumido.
- Las variables de decisión enteras están representadas a través de las variables binarias:

Ye: es la variable binaria de la existencia o no de la unidad RMC:

$Ye(u) = 1 \Rightarrow$ La unidad RMC (u) existe

$Ye(u) = 0 \Rightarrow$ La unidad RMC (u) no existe

Y_c : es la variable binaria según el tipo de catalizador de la unidad RMC:

$Y_c(u,t) = 1 \Rightarrow$ La unidad RMC (u) utiliza el catalizador (t) NiMo o CoMo

$Y_c(u,t) = 0 \Rightarrow$ La unidad RMC (u) no utiliza el catalizador (t) CoMo o NiMo

La formulación que permite la decisión de uso de las dos variables binarias es:

$$\sum_{t \in T} (Y_{c_{U,T}}) - Y_{e_U} = 0 \quad (7.1)$$

Si se coloca la restricción anterior en términos de las variables de catalizador involucradas, queda la siguiente expresión:

$$Y_{c_{U,NiMo}} + Y_{c_{U,CoMo}} - Y_{e_U} = 0 \quad (7.2)$$

en la cual se observa en la restricción, la decisión de uso de catalizador según la existencia del catalizador.

- Se consideran dos casos de operación del reactor, en función de dos flujos molares de alimentación diferentes. En este capítulo se resuelve el problema para cada caso por separado (Planteamiento determinista).

El esquema general de la superestructura del reactor para cada caso se muestra en la figura 7.1.

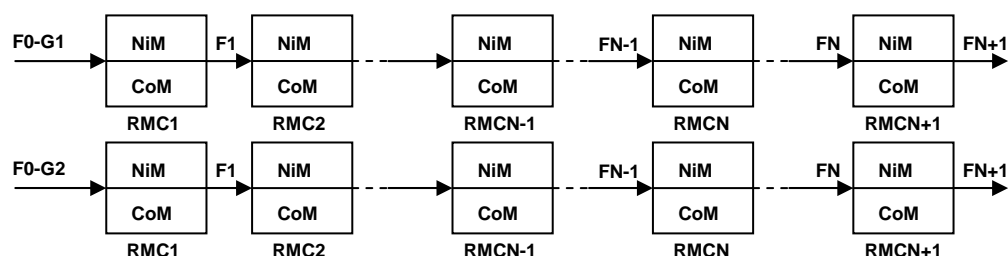


Figura 7.1.- Superestructura propuesta del problema de síntesis de reactores del reactor de HDS para la formulación MINLP determinista

Los datos para el modelo de optimización fueron tomados de las referencias, reacciones químicas, cinéticas y resultados del modelo de simulación desarrollado en el capítulo 6 del presente trabajo. La ecuación de velocidad de la reacción de hidrodesulfuración fue asumida de orden uno para cada una de las concentraciones de la especies participantes en la expresión, con el objetivo de disminuir el carácter no lineal de esta ecuación en el sistema. Los parámetros cinéticos fueron ajustados siguiendo los pasos mostrados en el capítulo 6. Los nuevos valores de los parámetros son mostrados en las tablas 7.1 y 7.2.

Tabla 7.1.- Parámetros cinéticos para catalizador CoMo

Parámetro	Valor	Unidades
α_1	2,48580E+15	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg} \cdot \text{kmol} \cdot \text{h})$
Kad	15399,8562	m^3/kmol
α_2	1,24014E+06	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg} \cdot \text{kmol} \cdot \text{h})$
α_3	3,11555E+06	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg} \cdot \text{kmol} \cdot \text{h})$

Tabla 7.2.- Parámetros cinéticos para catalizador NiMo

Parámetro	Valor	Unidades
α_1	3,37106E+15	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg} \cdot \text{kmol} \cdot \text{h})$
Kad	11094,5931	m^3/kmol
α_2	1,02484E+06	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg} \cdot \text{kmol} \cdot \text{h})$
α_3	4,78035E+06	$(\text{m}^3)^2/(\text{kg} \cdot \text{kmol} \cdot \text{h})$

Los datos de alimentación al modelo de optimización se muestran en la tabla 7.3:

⇒ Flujo molar de alimentación:

Tabla 7.3.- Flujo molar de alimentación

Compuesto	F0 (kmol/h)	
	Caso operación 1	Caso operación 2
DIBZTHIO	10,0668	13,4225
H2	704,4250	939,2353
CHXBNZ	31,9935	42,6580
BIPHENYL	21,8690	29,1587
H2S	0,0001	0,0001
BICHXL	42,9850	57,3135
PARAF	89,7757	119,7012

⇒ Rango de temperatura de entrada al reactor: 613,15 K – 633,15 K.

⇒ Rango de velocidades de entrada al reactor: 0 m/h – 500 m/h.

⇒ Rango de tiempos espaciales: 0,3 h – 1,2 h.

⇒ Relación longitud del reactor/diámetro del reactor = 3.

⇒ Rango de longitud del reactor: 7,5 m – 10 m.

⇒ Número de reactores de mezcla completa en serie: 8.

⇒ Costes de los catalizadores y de hidrógeno:

DN-200 Presulfurado (NiMo) = 9,1 \$/lb

DC2531 (CoMo) = 9,19\$/lb

Hidrógeno comercial entre 2,28 y 7,04\$/MSCF

7.3. Árbol de opciones

El árbol de opciones desarrollado para este trabajo, considera en el modelo que las variables de diseño son variables de decisión enteras, y son abordadas como variables binarias y las variables de operación son abordadas como variables continuas. Dentro de las variables de operación, se considera el flujo molar de alimentación para dos posibles casos de operación del reactor. Se tiene que para el reactor en estudio, se comporta como un reactor de flujo pistón pero se simula como N reactores de mezcla completa. El total de los N reactores de mezcla completa es igual a 8. En la figura 7.2, se muestra el árbol de opciones para la primera unidad de mezcla completa y un flujo molar de alimentación, caso operación 1.

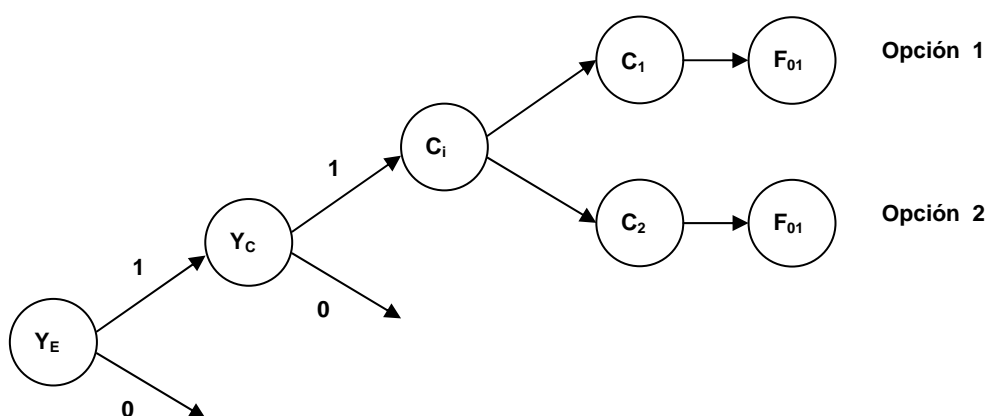


Figura 7.2.- Árbol de opciones en la unidad R1 para el caso operación 1

donde:

Y_E :	existencia de la unidad (variable binaria)
Y_C :	uso del catalizador (variable binaria)
C_i :	tipo de catalizador usado
C_1 y C_2 :	dos tipos de catalizadores usados
F_{01} :	flujo molar de alimentación, caso operación 1

En la figura 7.3, se muestra el árbol de opciones para la primera unidad de mezcla completa y el otro flujo molar de alimentación, caso operación 2.

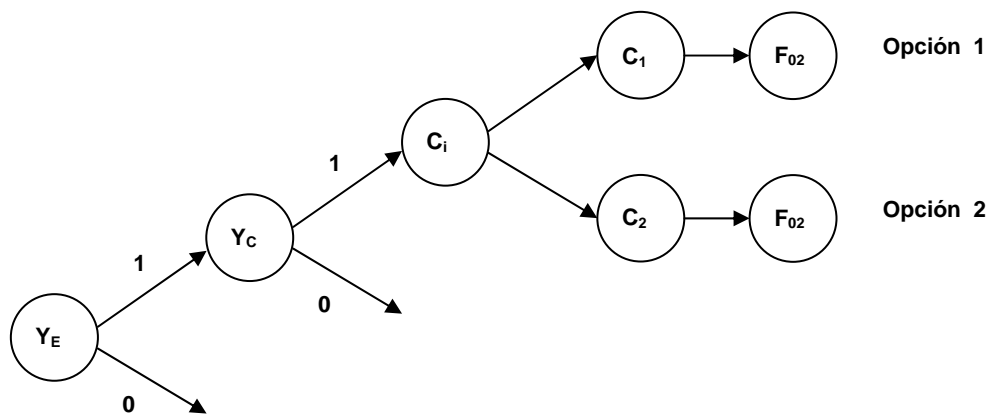


Figura 7.3.- Árbol de opciones en la unidad R1 para el caso operación 2

donde:

Y_E : existencia de la unidad (variable binaria)
 Y_C : uso del catalizador (variable binaria)
 C_i : tipo de catalizador usado
 C_1 y C_2 : dos tipos de catalizadores usados
 F_{02} : flujo molar de alimentación, caso operación 2

Cómo se puede observar para la unidad 1 del reactor de mezcla completa, se presenta dos opciones para cada caso de operación. Si se proyecta el árbol de opciones para cada unidad de reactor de mezcla completa, el cual tiene un total de ocho unidades, se representaría por un árbol de opciones con un total de 256 opciones de estudio. El total de variables binarias son 24 y el total de variables del problema determinista son 741. El modelo desarrollado es altamente no lineal.

7.4. Estructura del modelo matemático

Sea $F_{koG1(K)}$ y $F_{koG2(K)}$ los flujos molares de la alimentación al reactor según sea el modo de operación, (T_{emn}, T_{emx}) el rango de temperatura de entrada al reactor, (v_{lo}, v_{up}) el rango de velocidades de entrada al reactor, (T_{aolo}, T_{aoup}) el rango de tiempos espaciales y (L_{min}, L_{max}) el rango de longitud del reactor los datos del sistema del reactor. Sea K el conjunto de componentes i presentes en la alimentación: $K = \{i | i = 1, \dots, k\}$, R el conjunto de reacciones químicas j que ocurre en el sistema: $R = \{j | j = 1, \dots, r\}$, U el conjunto de reactores de mezcla completa: $U = \{u | u = 1, \dots, u\}$.

El problema de estudio fue resuelto para diferentes funciones objetivos, con la finalidad de analizar el efecto que tienen sobre una solución óptima. Una de las funciones objetivo es minimizar la cantidad la cantidad de aromáticos sulfurados, siendo $F_{ARZ,R8}$ el flujo de salida del compuesto aromático sulfurado de la unidad 8, y cuya ecuación viene dada por la expresión:

$$\min \quad Z = F_{ARZ,R8} \quad (7.3)$$

Una segunda función objetivo propuesta a estudiar fue la de maximizar la producción de monoaromáticos, donde $F_{Mono,R8}$ es el flujo de salida del compuesto monoaromático y donde la ecuación viene dada por la siguiente expresión:

$$\min \quad Z = F_{Mono,R8} \quad (7.4)$$

La tercera función objetivo fue la de maximizar la producción de naftenos, donde $F_{Naf,R8}$ es el flujo de salida de los compuestos nafténicos y la ecuación tiene la forma:

$$\min \quad Z = F_{Naf,R8} \quad (7.5)$$

Las tres funciones objetivos anteriores darán una idea de las condiciones técnicas necesarias para obtener una

especificación del producto, en este caso del gasóleo hidrotratado.

La cuarta función objetivo fue minimizar el coste total anual (CTA), considerando el coste de inversión (C_{inv}) del tanque reactor y del catalizador y coste (C_{op}) del flujo de hidrógeno requerido para la reacción para cada caso de operación. La función objetivo está dada por la ecuación:

$$\min \quad CTA = C_{inv} + C_{op} \quad (7.6)$$

El coste de inversión está dado por la ecuación:

$$C_{inv} = AMR * (C_t * D^{1,05} * L^{0,81} * Y_e) + AMC * \left(\left(C_{NiMo} * \sum_1^u V_U * Y_{C_{NiMo}} \right) + \left(C_{CoMo} * \sum_1^u V_U * Y_{C_{CoMo}} \right) \right) \quad (7.7)$$

donde:

D: diámetro del reactor (m).

L: longitud del reactor (m).

V_U : volumen de cada unidad de reactor de mezcla completa (m^3).

C_t : coste del tanque que forma el reactor (\$/m).

C_{NiMo} : coste del catalizador NiMo (\$/m³).

C_{CoMo} : coste del catalizador CoMo (\$/m³).

Y_e : existencia o no de la unidad.

Y_c : uso o no del catalizador de un determinado tipo en una cierta unidad.

AMR: Amortización del reactor.

AMC: Amortización del catalizador.

La amortización es calculada, asumiendo:

n = años → reactor, n = 20 años

 → catalizador, n = 1 año

r = rentabilidad → r = 0,08 (8%)

Para el cálculo de la amortización se utilizó la ecuación:

$$AM(r, n) = \frac{r}{1 - (1 + r)^{(-n)}} \quad (7.8)$$

El coste de operación viene por la ecuación:

$$Cop = C_{H_2} * F_{H_2} \quad (7.9)$$

donde:

F_{H_2} = Flujo de hidrógeno consumido del reactor (kmol/h).

C_{H_2} = Coste de hidrógeno (\$/MSCF).

Las restricciones del modelo de optimización están constituidas por las siguientes ecuaciones de igualdad y desigualdad:

⇒ Cálculo de los moles transformados de cada compuesto en la reacción de hidrodesulfuración para cada catalizador:

$$Rkc_{U,K,T,R}^{Ue} = \frac{\hat{G}amao_{K,T,1'} * Tao_U * Cu_{U,DBZT} * Cu_{U,H_2} * \hat{K}o_{1',T} * \exp(-\hat{E}aR_{1',T}/Tem)}{(1 + \hat{K}A_T * Cu_{U,H_2S})} \quad (7.10)$$

⇒ Calculo de los moles transformados de cada compuesto en la reacción de hidrogenación del monoaromático para cada catalizador:

$$Rkc_{U,K,T,R}^{Ue} = \hat{G}amao_{K,T,2'} * Tao_U * Cu_{U,BF} * Cu_{U,H_2} * \hat{K}o_{2',T} * \exp(-\hat{E}aR_{2',T}/Tem) \quad (7.11)$$

⇒ Calculo de los moles transformados de cada compuesto de la reacción de hidrogenación del diaromático para cada catalizador:

$$Rkc_{U,K,NiMo,3'}^{Ue} = \hat{G}amao_{K,NiMo,3'} * Tao_U * Cu_{U,HHDBZT} * Cu_{U,H_2} * \hat{K}o_{3',NiMo} * \exp(-\hat{E}aR_{3',NiMo}/Tem) \quad (7.12)$$

⇒ Separación de los moles transformados de cada compuesto calculada según el tipo de catalizador

$$Rk_{U,K}^{Us} = \sum_{t \in T} \sum_{r \in R} (Rkc_{U,K,T,R}^{Ue} * Y_{C_{U,T}}) \quad (7.13)$$

⇒ Calculo de las concentraciones de cada compuestos en cada una de las corrientes

$$\sum_{c, c_H^s \in C} Cck_{C,K}^s = \sum_{c, c_H^e} Cck_{C,K}^e + \sum_{c, c_H^s} Rk_{U,K}^{Us} \quad (7.14)$$

⇒ Cálculo del flujo molar total de cada corriente

$$F_C = \sum_{k \in K} Fk_{C,K} \quad (7.15)$$

⇒ Cálculo del caudal volumétrico de cada corriente, donde rho_{std}_C es la densidad de cada compuesto.

$$Ql_C = \frac{\sum_{k \in K} (\hat{P}Mk_k * Fk_{C,K})}{rho_{std}_C} \quad (7.16)$$

⇒ Cálculo de los flujos molares de los compuestos en cada corriente

$$Fk_{C,K} = Ql_C * Cck_{C,K} \quad (7.17)$$

⇒ Cálculo de la existencia de la unidad y de los tipos de catalizadores empleados

$$\sum_{i \in T} (Y_{C_{U,T}}) - Y_{e_U} = 0 \quad (7.18)$$

⇒ Cálculo de las concentraciones de cada compuesto a la salida de cada unidad

$$Cu_{U,K} = \sum_{C, Csu \in C} Cck_{C,K}^s \quad (7.19)$$

⇒ Cálculo de los flujos másicos de cada compuesto por corriente

$$Fmck_{C,K} = Fk_{C,K} * \hat{P}Mk_K \quad (7.20)$$

⇒ Cálculo del flujo másico total

$$Fm_C = \sum_{k \in K} Fmck_{C,K} \quad (7.21)$$

⇒ Balance de materia total

$$\sum_{c, c_u^s} Fm_C^s = \sum_{c, c_u^e} Fm_C^e \quad (7.22)$$

⇒ Cálculo del tiempo espacial de cada unidad

$$Tao_U = \frac{V_U}{\sum_{c, c_u^e} Ql_c^e} \quad (7.23)$$

⇒ Límite inferior y superior del tiempo espacial

$$Taolo \leq \sum_{u \in U} Tao_U \leq Taoup \quad (7.24)$$

⇒ Cálculo del volumen de cada unidad según la existencia de la unidad

$$V_U = L_U * S * Y_{e_U} \quad (7.25)$$

⇒ Cálculo del área transversal de la unidad en función del caudal de cada corriente y de las velocidades mínimas y máximas

$$\frac{\sum_{c,c_u^s} Q_{l_c}^s}{v_{lo}} \leq S_U \leq \frac{\sum_{c,c_u^s} Q_{l_c}^s}{v_{up}} \quad (7.26)$$

⇒ Cálculo del flujo molar que es desviado de la alimentación de la primera unidad

$$N_K = Fk_{O_K} - Fk_{GF1,K} \quad (7.27)$$

⇒ Las unidades que no existen son colocadas al final del reactor

$$Y_{e_U} - Y_{e_{U-1}} \leq 0 \quad (7.28)$$

⇒ Debe existir al menos una unidad

$$\sum_{u \in U} V_U * Y_e - 1 \geq 0 \quad (7.29)$$

⇒ Cálculo del diámetro del reactor en función del área transversal

$$D = \sqrt{\frac{4 * S}{\pi}} \quad (7.30)$$

⇒ Cálculo de la longitud del reactor en función de la relación L/D

$$\sum_{u \in U} L_U * Y_e = LD * D \quad (7.31)$$

⇒ Límite mínimo y máximo de la longitud del reactor

$$L_{\min} \leq \sum_{u \in U} L_U * Y_e \leq L_{\max} \quad (7.32)$$

⇒ El diámetro del reactor debe ser mayor o igual a 2,65 m.

$$D \geq 2,65 \quad (7.33)$$

⇒ La cantidad de monoaromáticos a la salida del reactor debe ser menor o igual al doble que alimenta al sistema.

$$F_{CHXBNZ}^S \leq F_{CHXBNZ}^E * 2 \quad (7.34)$$

⇒ La cantidad de aromático azufrado a la salida del reactor debe ser menor al 40 %.

$$F_{DIBZTHIO}^S \leq F_{DIBZTHIO}^E * 0,4 \quad (7.35)$$

⇒ Balance de energía adiabático

$$\Delta T = T_s - T_0 = \frac{(-\Delta H_R) * X}{C_P} \quad (7.36)$$

⇒ Sujeto a los siguientes límites

$$\underline{Fk}_{F1',K} \leq Fk_o_K \leq \overline{Fk}_{F1',K}$$

$$\underline{Tem}_{U,T} \leq Tem_{U,T} \leq \overline{Tem}_{U,T}$$

$$\underline{Tem}_{R0',T} \leq Tem_{R0',T} \leq \overline{Tem}_{R0',T}$$

$$569,642 \leq rhostd_{G,'F0'} \leq 569,642$$

$$\underline{rhostd}_C \leq rhostd_C \leq \overline{rhostd}_C$$

$$\overline{L}_U = L_{\max} / NR$$

$$\underline{Y}c_{u,T} = 0; \quad \overline{Y}c_{u,T} = 1$$

$$\underline{D} = 1e-5$$

$$\Delta \underline{T}_U \leq \Delta T_U \leq \Delta \overline{T}_U$$

7.5. Implementación del modelo de programación matemática

El programa utilizado para desarrollar la herramienta fue el sistema de modelado algebraico general (GAMS, por sus siglas en inglés), el cual posee un resolutor llamado optimizador continuo y discreto (DICOPT, por sus siglas en inglés), desarrollado por Viswanathan J. y Grossmann I. en el Centro de Investigaciones de Diseño de Ingeniería (EDRC, por sus siglas en inglés) en la Universidad de Carnegie Mellon,

Esta herramienta de resolución está basada en extensiones de algoritmos de aproximación exterior con estrategias de relajación de igualdades y penalización aumentada. Para resolver problemas de MINLP, el DICOPT soluciona una serie de subproblemas de programación no lineal (NLP) y de programación entera mixta (MIP). Estos subproblemas a su vez, son resueltos usando el CPLEX para resolver la parte de MIP y el SNOPT para resolver la parte de NLP.

La herramienta CPLEX, permite resolver problemas de programación lineal, cuadrática y entera mixta. Para problemas con variables enteras mixtas, el CPLEX usa el algoritmo de ramificación y corte, el cual resuelve una serie de problemas de programación lineal, generando un camino crítico para la solución del problema principal.

La herramienta SNOPT, permite resolver problemas de programación no lineal, usando como método de solución un algoritmo de programación cuadrática secuencial para optimización que contenga restricciones a gran escala.

La metodología general, usada en los métodos de algoritmos de aproximación exterior con estrategias de relajación de igualdades y penalización aumentada, es resolver una secuencia de ir alternando problemas de NLP con problemas master de MILP. Los subproblemas de NLP aparecen cuando el programa fija la variable binaria y por lo tanto en este punto se resuelve un problema de optimización para

variables continuas, el cual pasa a ser el límite superior del problema original de MINLP. Por otro lado, el problema master de MILP provee una aproximación lineal global del problema MINLP, en el cual la función objetivo es subestimada y la región factible no lineal es sobreestimada. Además, las aproximaciones lineales para las ecuaciones no lineales son relajadas a desigualdades. Cada vez que se resuelve un problema master de MILP se acumulan las aproximaciones lineales diferentes de las iteraciones previas para producir un incremento mejor de la aproximación del problema de MINLP original. En cada iteración, el problema master predice los nuevos valores para la variable binaria y el límite inferior de la función objetivo. La búsqueda termina cuando ningún límite inferior puede ser encontrado por debajo del valor límite superior mejor actual, el cual el valor posterior es infactible para el problema de MINLP.

7.6. Resultados y análisis

Se realizaron las siguientes combinaciones de casos para estudiar diferentes optimizaciones: Los casos se basaron en los siguientes criterios: caso mas favorable: minimizar los aromáticos azufrados. Caso más desfavorable: maximizar la producción de monoaromáticos. Los dos casos anteriores responden a las regulaciones ambientales que debe cumplir el gasóleo. Caso que considera calidad del gasóleo: maximizar la producción de naftenos. Este caso permite obtener un mejor índice de cetano para el gasóleo tratado. Caso que considera el aspecto económico: minimizar el coste total anual. Todos los casos impares pertenecen al caso de operación 1. Todos los casos pares pertenecen al caso de operación 2. Todos los casos que tienen la letra *a* corresponden a un modelo isotérmico. Todos los casos que tienen la letra *b* corresponden a un modelo adiabático.

Los diferentes casos estudiados se presentan a continuación:

- ⇒ Casos I.a y II.a. Caso I.a: Minimizar la cantidad de aromáticos azufrados, isotérmico, caso de operación 1. Caso II.a: Minimizar la cantidad de aromáticos azufrados, isotérmico caso de operación 2.
- ⇒ Casos I.b y II.b. Caso I.b: Minimizar la cantidad de aromáticos azufrados adiabático, caso de operación 1. Caso

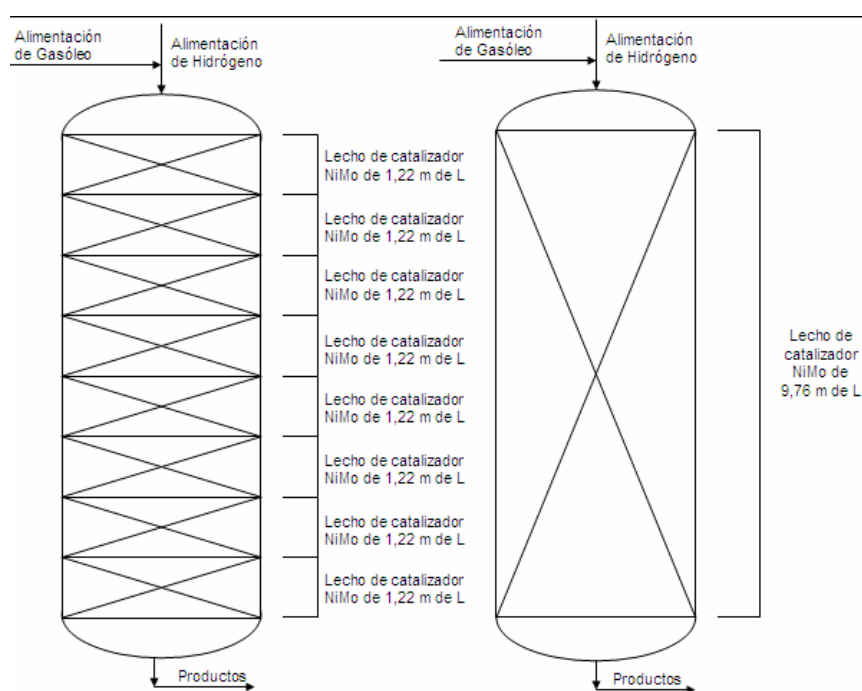
II.b: Minimizar la cantidad de aromáticos azufrados adiabático, caso de operación 2.

- ⇒ Casos III.a y IV.a. Caso III.a: Maximizar la producción de monoaromáticos, isotérmico, caso de operación 1. Caso IV.a: Maximizar la producción de monoaromáticos, isotérmico, caso de operación 2.
- ⇒ Casos III.b y IV.b. Caso III.b: Maximizar la producción de monoaromáticos, adiabático, caso de operación 1. Caso IV.b: Maximizar la producción de monoaromáticos, adiabático, caso de operación 2.
- ⇒ Casos V.a y VI.a. Caso V.a: Maximizar la producción de naftenos, isotérmico, caso de operación 1. Caso VI.a: Maximizar la producción de naftenos, isotérmico, caso de operación 2.
- ⇒ Casos V.b y VI.b. Caso V.b: Maximizar la producción de naftenos, adiabático, caso de operación 1. Caso VI.b: Maximizar la producción de naftenos, adiabático, caso de operación 2.
- ⇒ Casos VII.a y VIII.a. Caso VII.a: Minimizar el coste total anual (CTA) considerando el coste de inversión de catalizador y del tanque reactor y el coste del flujo de hidrógeno consumido, isotérmico, caso de operación 1. Caso VIII.a: Minimizar el coste total anual (CTA) considerando el coste de inversión de catalizador y del tanque reactor y el coste del flujo de hidrógeno consumido, isotérmico, caso de operación 2.
- ⇒ Casos VII.b y VIII.b. Caso VII.b: Minimizar el coste total anual (CTA) considerando el coste de inversión de catalizador y del tanque reactor y el coste del flujo de hidrógeno consumido, adiabático, caso de operación 1. Caso VIII.b: Minimizar el coste total anual (CTA) considerando el coste de inversión de catalizador y del tanque reactor y el coste del flujo de hidrógeno consumido, adiabático, caso de operación 2.

En todos los casos se obtiene como resultado la distribución del lecho catalítico, la longitud y el diámetro del lecho como parte de la solución para caso de operación por separado obtenida, maximizando o minimizando según sea el acaso, la función objetivo.

7.6.1. Resultados generales del modelo

En las Figuras 7.4a y 7.4b se muestra el resultado del caso I.a, obtenido minimizando la función objetivo de la cantidad de aromáticos azufrados considerando el reactor como isotérmico para el caso de operación 1. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 9,76 m y un diámetro de 3,26 m.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso I.a

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso I.a

Figura 7.4a y 7.4b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso I.a

En las Figuras 7.5a y 7.5b se muestra el resultado del caso II.a, obtenido minimizando la función objetivo de la cantidad de aromáticos azufrados y el reactor opere como un reactor isotérmico para el caso de operación 2. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 10,00 m y un diámetro de 3,33 m

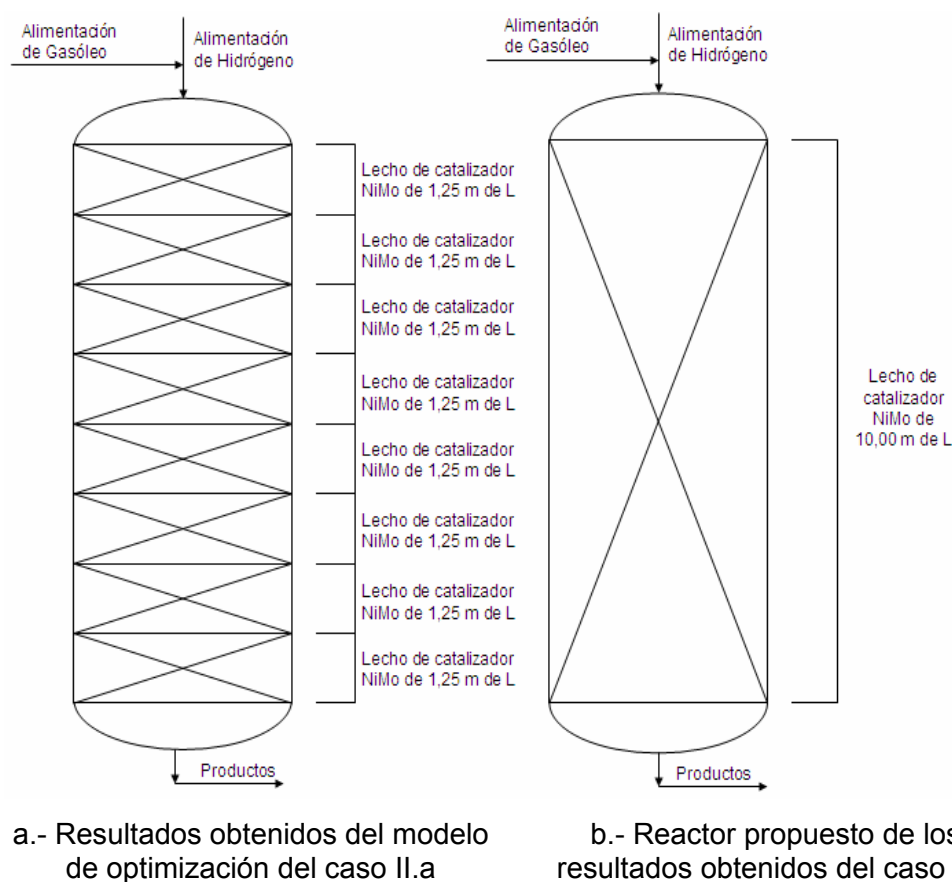


Figura 7.5a y 7.5b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso II.a

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada caso de operación se muestran en la tabla 7.4.

Tabla 7.4.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos I.a y II.a

	Caso I.a	Caso II.a
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	61,35	74,45
Conversión de AR-S (%)	83,43	79,39
Rendimiento de MONO (%)	37,17	34,19
Rendimiento de Naftenos (%)	3,44	2,73
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 7.6a y 7.6b se muestra el resultado del caso I.b, obtenido minimizando la función objetivo de la cantidad de aromáticos azufrados y el reactor considerando el reactor como adiabático para el caso de operación 1. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 4,88 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 4,88 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,26 m.

En las Figuras 7.7a y 7.7b se muestra el resultado del caso II.b, obtenido minimizando la función objetivo de la cantidad de aromáticos azufrados considerando el reactor como adiabático para el caso de operación 2. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 6,25 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 3,73 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,26 m.

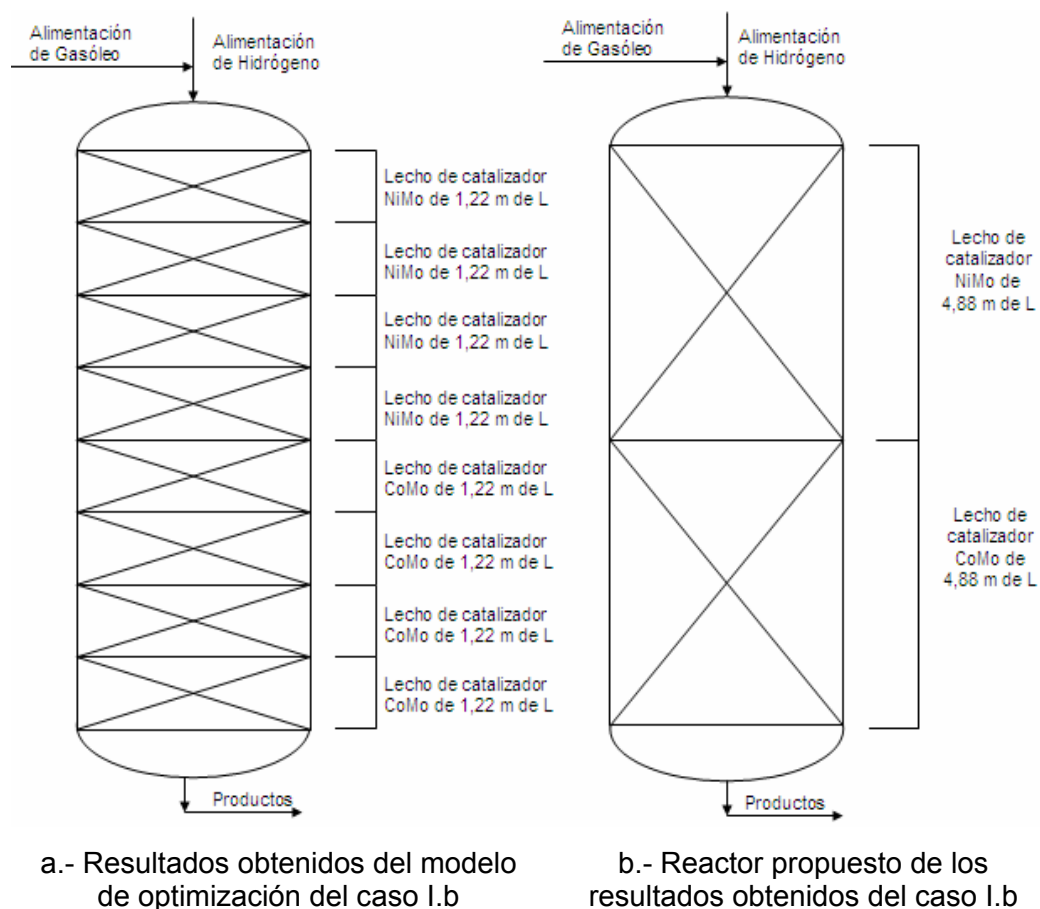
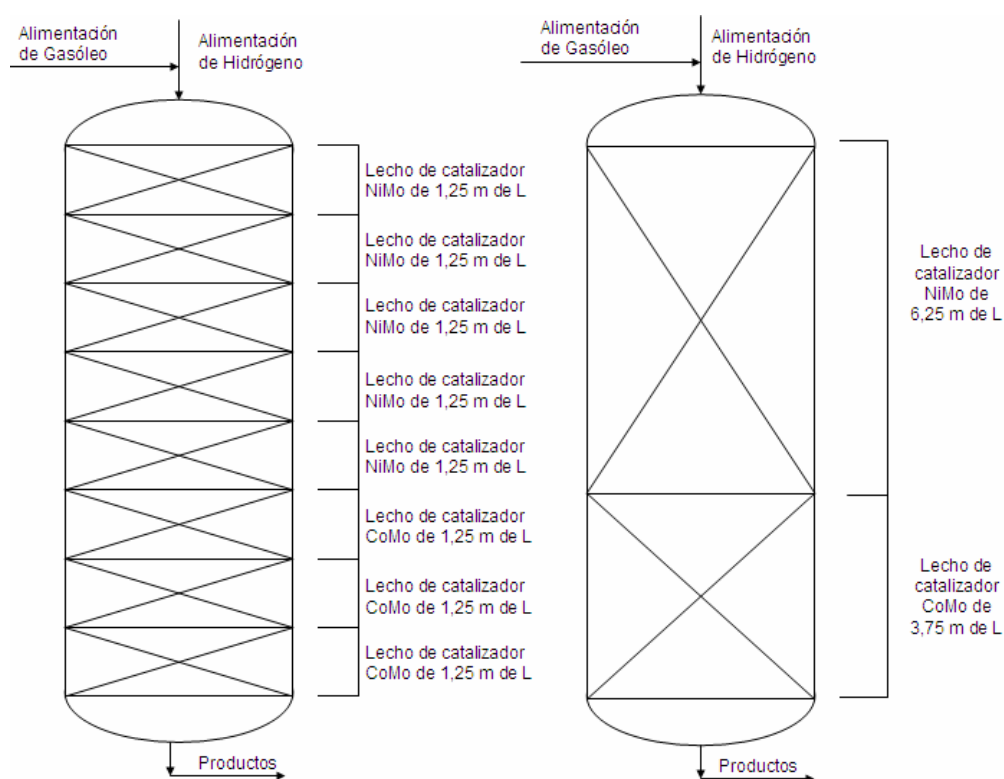


Figura 7.6a y 7.6b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso I.b

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada caso de operación se muestran en la tabla 7.5.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso II.b

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso II.b

Figura 7.7a y 7.7b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso II.b

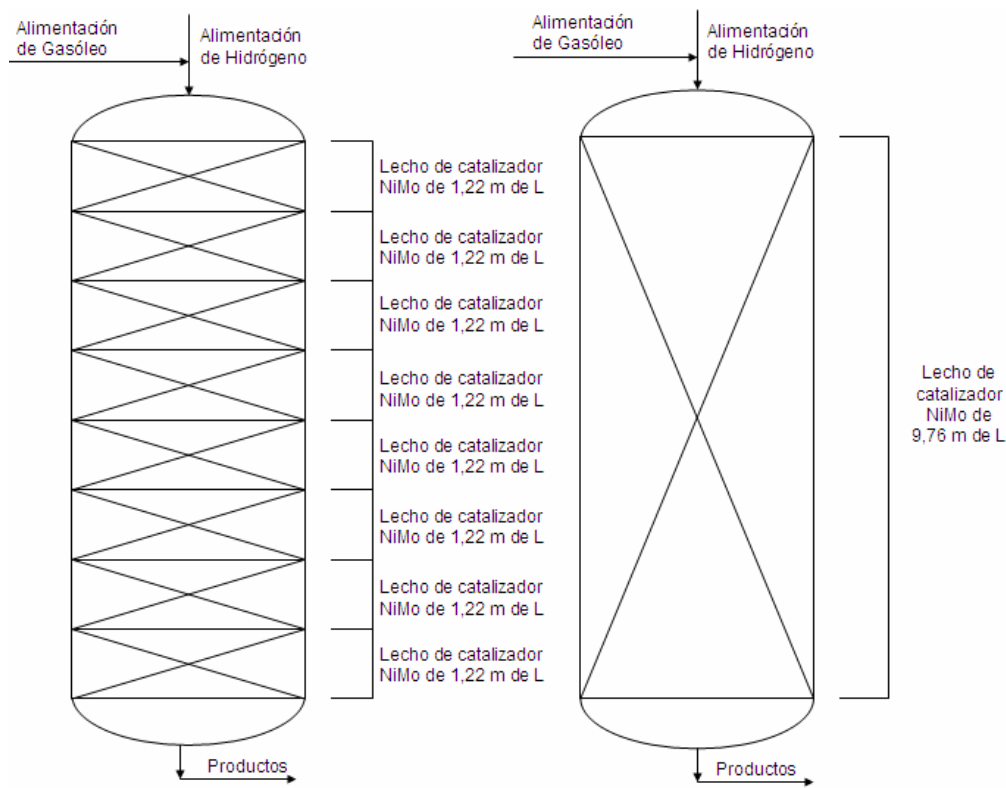
Tabla 7.5.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos I.b y II.b

	Caso I.b	Caso II.b
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	82,62	107,88
Conversión de AR-S (%)	96,88	97,00
Rendimiento de MONO (%)	38,96	40,49
Rendimiento de Naftenos (%)	9,97	8,73
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 7.8a y 7.8b se muestra el resultado del caso III.a, obtenido maximizando la función objetivo de la cantidad de monoaromáticos considerando el reactor como isotérmico para el caso de operación 1. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 9,76 m y un diámetro de 3,26 m

En las Figuras 7.9a y 7.9b se muestra el resultado del caso IV.a, obtenido maximizando la función objetivo de la cantidad de monoaromáticos considerando el reactor como isotérmico para el caso de operación 2. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 10,00 m y un diámetro de 3,33 m

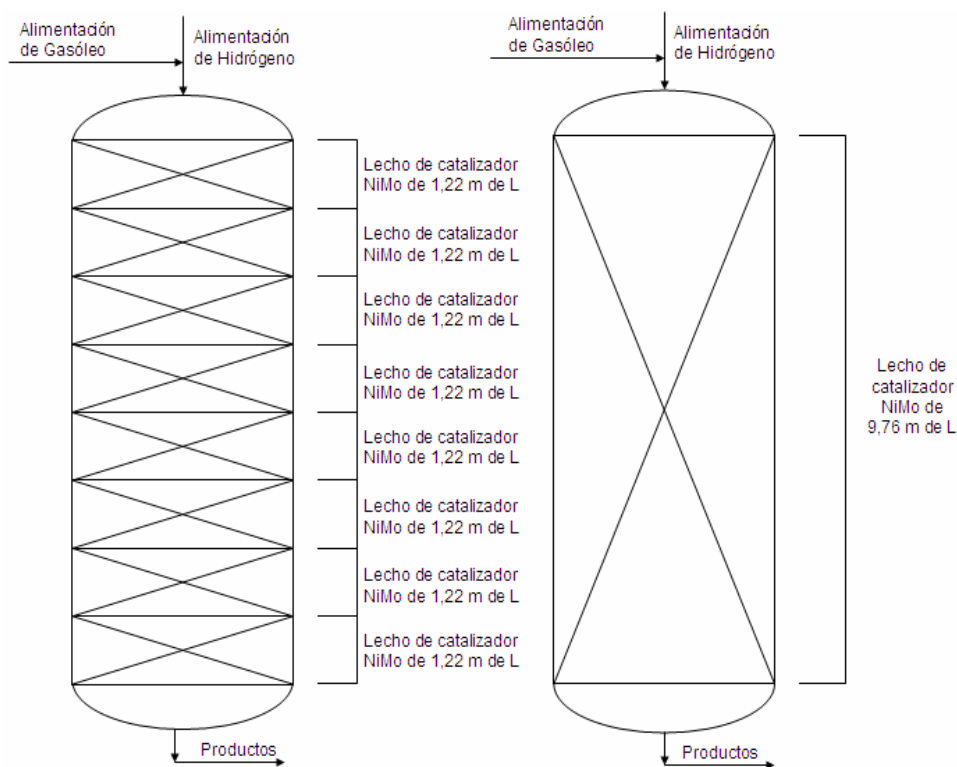
Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada caso de operación se muestran en la tabla 7.6.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso III.a

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso III.a

Figura 7.8a y 7.8b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso III.a



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso IV.a

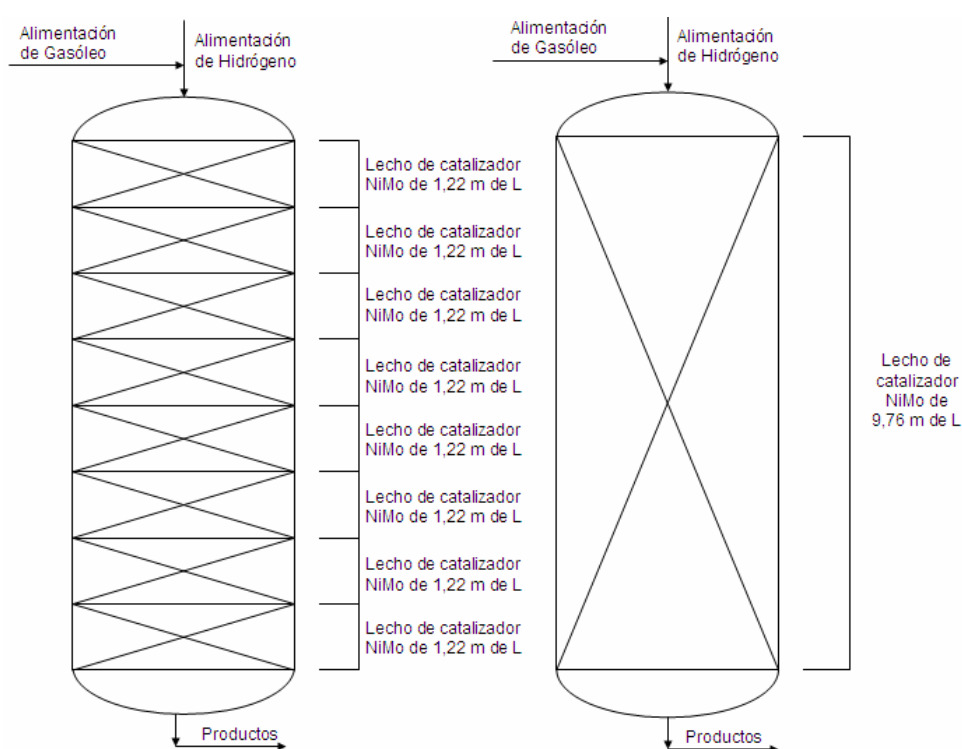
b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso IV.a

Figura 7.9a y 7.9b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso IV.a

Tabla 7.6.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos III.a y IV.a

	Caso III.a	Caso VI.a
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	61,35	74,45
Conversión de AR-S (%)	83,43	79,39
Rendimiento de MONO (%)	37,17	34,19
Rendimiento de Naftenos (%)	3,44	2,72
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

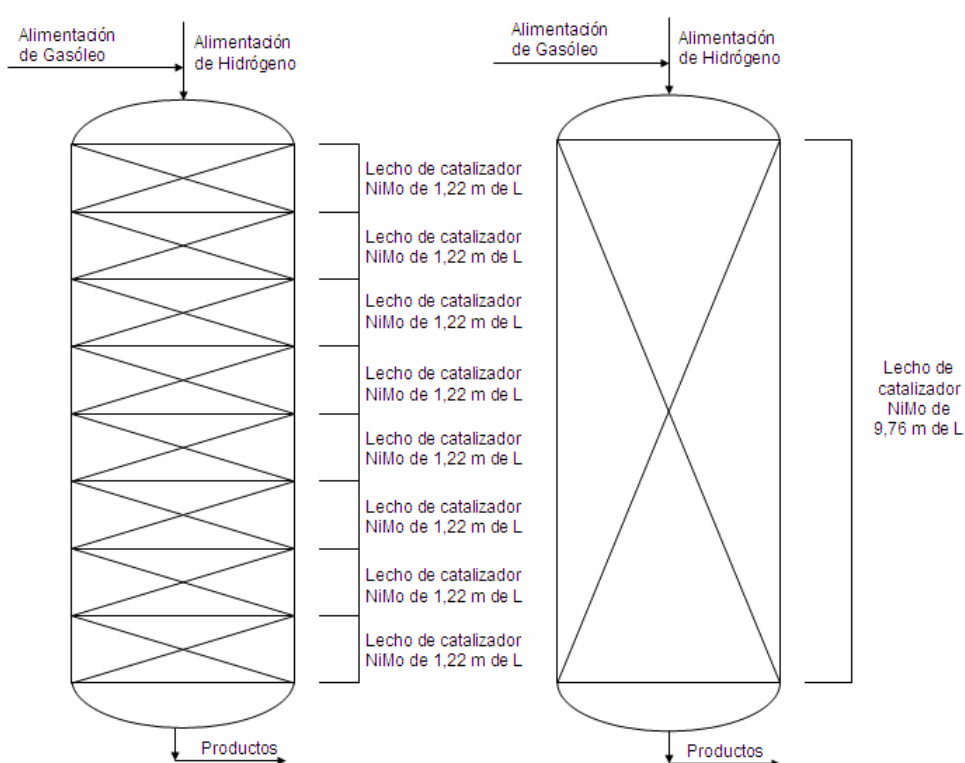
En las Figuras 7.10a y 7.10b se muestra el resultado del caso III.b, obtenido maximizando la función objetivo de la cantidad de monoaromáticos considerando el reactor como adiabático para el caso de operación 1. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 9,76 m y un diámetro de 3,26 m



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso III.b b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso III.b

Figura 7.10a y 7.10b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso III.b

En las Figuras 7.11a y 7.11b se muestra el resultado del caso IV.b, obtenido maximizando la función objetivo de la cantidad de monoaromáticos considerando el reactor como adiabático para el caso de operación 2. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 9,76 m y un diámetro de 3,33 m



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso IV.b

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso IV.b

Figura 7.11a y 7.11b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso IV.b

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada caso de operación se muestran en la tabla 7.7.

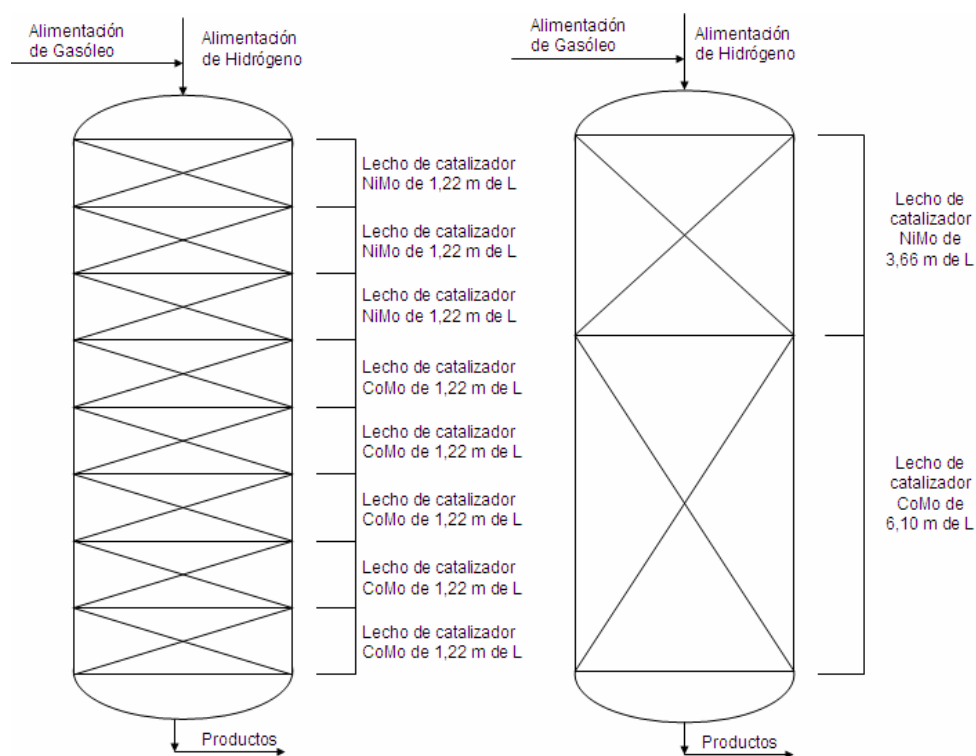
Tabla 7.7.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos III.b y IV.b

	Caso III.b	Caso IV.b
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	77,21	100,33
Conversión de AR-S (%)	94,91	94,93
Rendimiento de MONO (%)	44,82	44,02
Rendimiento de Naftenos (%)	5,85	5,38
Tem de alimentación (K)	630,39	633,15

En las Figuras 7.12a y 7.12b se muestra el resultado del caso V.a, obtenido maximizando la función objetivo de la cantidad de naftenos considerando el reactor como isotérmico para el caso de operación 1. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 3,66 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 6,10 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,26 m.

En las Figuras 7.13a y 7.13b se muestra el resultado del caso VI.a, obtenido maximizando la función objetivo de la cantidad de naftenos considerando el reactor como isotérmico para el caso de operación 2. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 2,44 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 7,32 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,33 m.

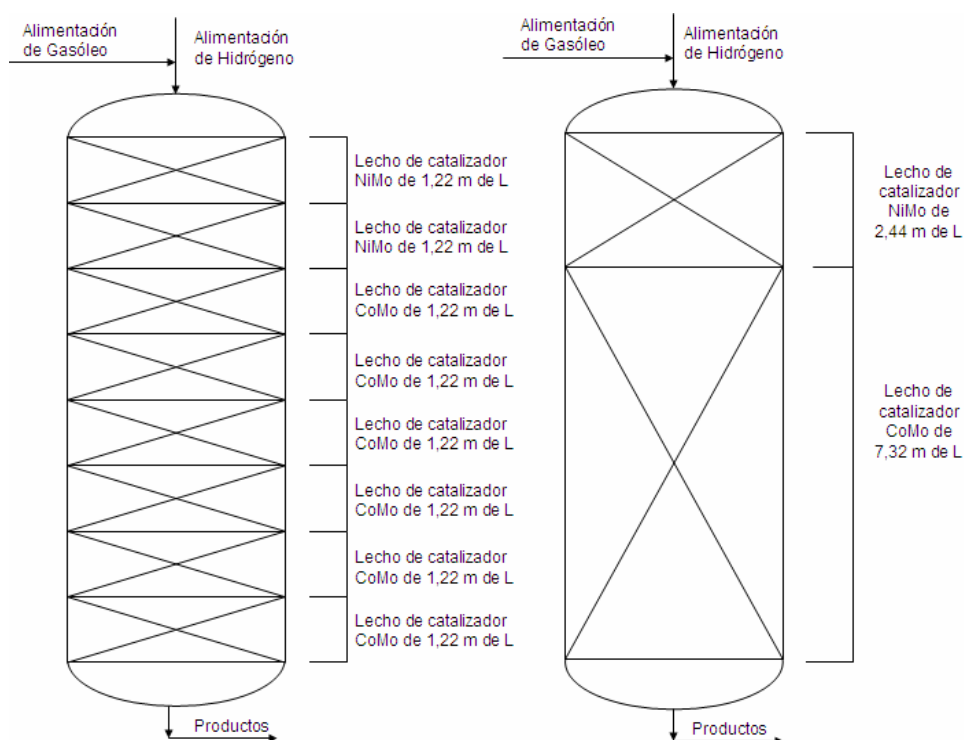
Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada caso de operación se muestran en la tabla 7.8.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso V.a

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso V.a

Figura 7.12a y 7.12b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso V.a



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso VI.a

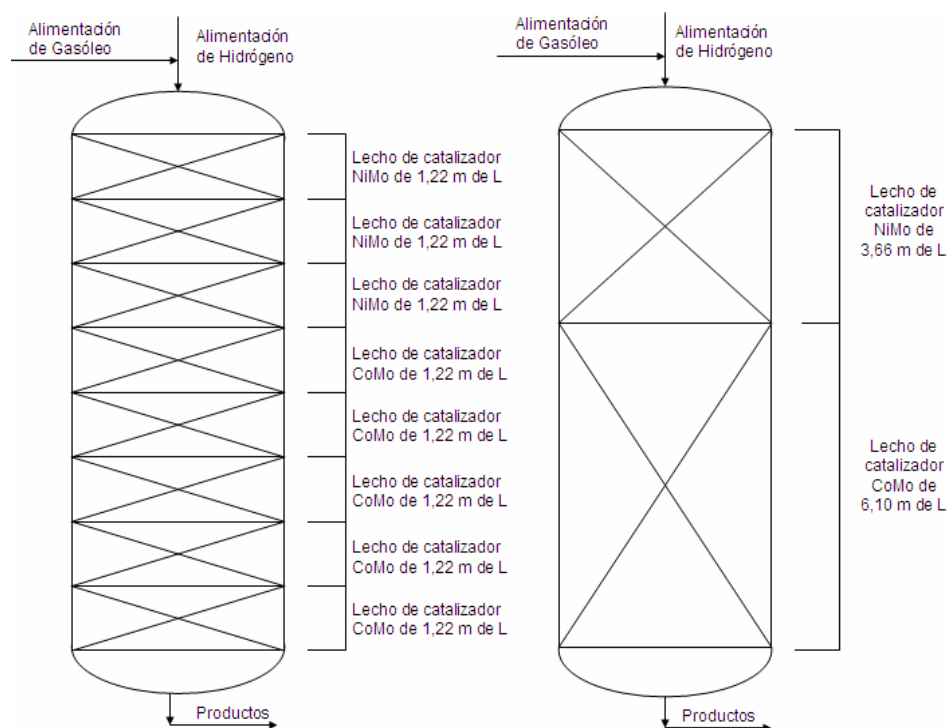
b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso VI.a

Figura 7.13a y 7.13b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VI.a

Tabla 7.8.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos V.a y VI.a

	Caso V.a	Caso VI.a
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	50,60	55,45
Conversión de AR-S (%)	76,25	70,08
Rendimiento de MONO (%)	26,53	20,52
Rendimiento de Naftenos (%)	3,79	3,02
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 7.14a y 7.14b se muestra el resultado del caso V.b, obtenido maximizando la función objetivo de la cantidad de naftenos considerando el reactor como adiabático para el caso de operación 1. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 3,66 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 6,10 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,26 m.

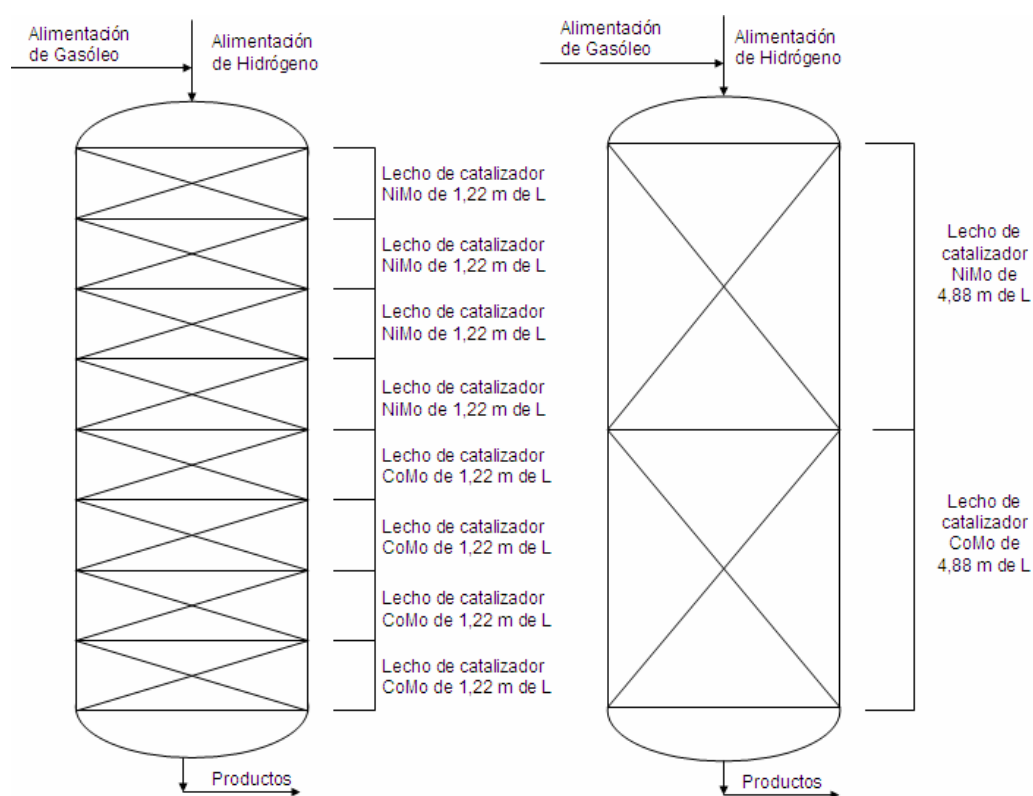


a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso V.b

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso V.b

Figura 7.14a y 7.14b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso V.b

En las Figuras 7.15a y 7.15b se muestra el resultado del caso VI.b, obtenido maximizando la función objetivo de la cantidad de naftenos considerando el reactor como adiabático para el caso de operación 2. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 4,88 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 4,88 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,33 m.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso VI.b

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso VI.b

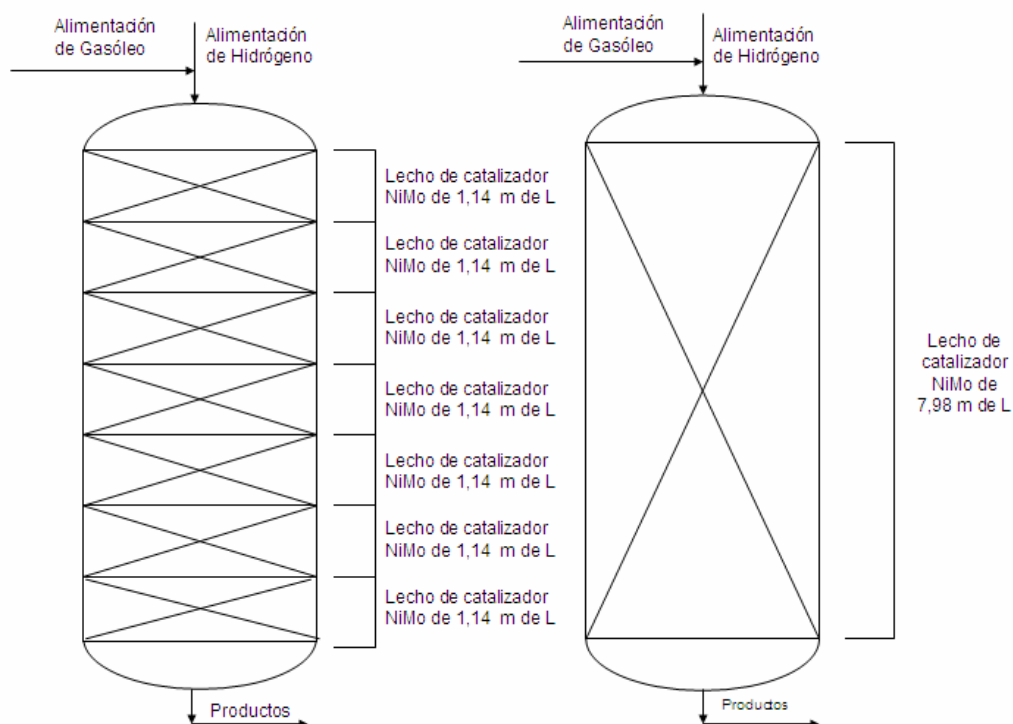
Figura 7.15a y 7.15b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VI.b

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada caso de operación se muestran en la tabla 7.9.

Tabla 7.9.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos V.b y VI.b

	Caso V.b	Caso VI.b
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	78,86	105,60
Conversión de AR-S (%)	96,25	96,70
Rendimiento de MONO (%)	35,32	37,95
Rendimiento de Naftenos (%)	9,92	9,04
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 7.16a y 7.16b se muestra el resultado del caso VII.a, obtenido minimizando la función objetivo de los costes totales anuales considerando el reactor como isotérmico para el caso de operación 1. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 9,78 m y un diámetro de 2,65 m

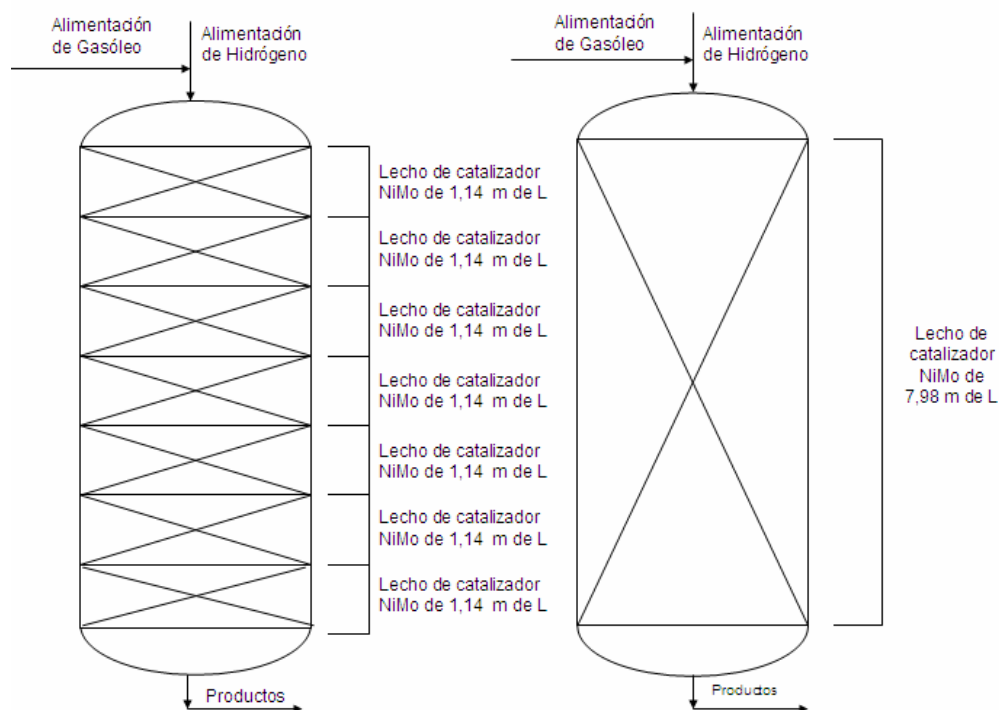


a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso VII.a

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso VII.a

Figura 7.16a y 7.16b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VII.a

En las Figuras 7.17a y 7.17b se muestra el resultado del caso VIII.a, obtenido minimizando la función objetivo de los costes totales anuales considerando el reactor como isotérmico para el caso de operación 2. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 9,98 m y un diámetro de 2,65 m



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso VIII.a

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso VIII.a

Figura 7.17a y 7.17b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VIII.a

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada caso de operación se muestran en la tabla 7.10.

Tabla 7.10.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos VII.a y VIII.a

	Caso VII.a	Caso VIII.a
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	46,69	54,85
Conversión de AR-S (%)	70,98	65,11
Rendimiento de MONO (%)	28,96	25,65
Rendimiento de Naftenos (%)	1,79	1,32
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 7.18a y 7.18b se muestra el resultado del caso VII.b, obtenido minimizando la función objetivo de los costes totales anuales considerando el reactor como adiabático para el caso de operación 1. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 4,00 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 4,00 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 8,00 m y el diámetro es de 2,65 m.

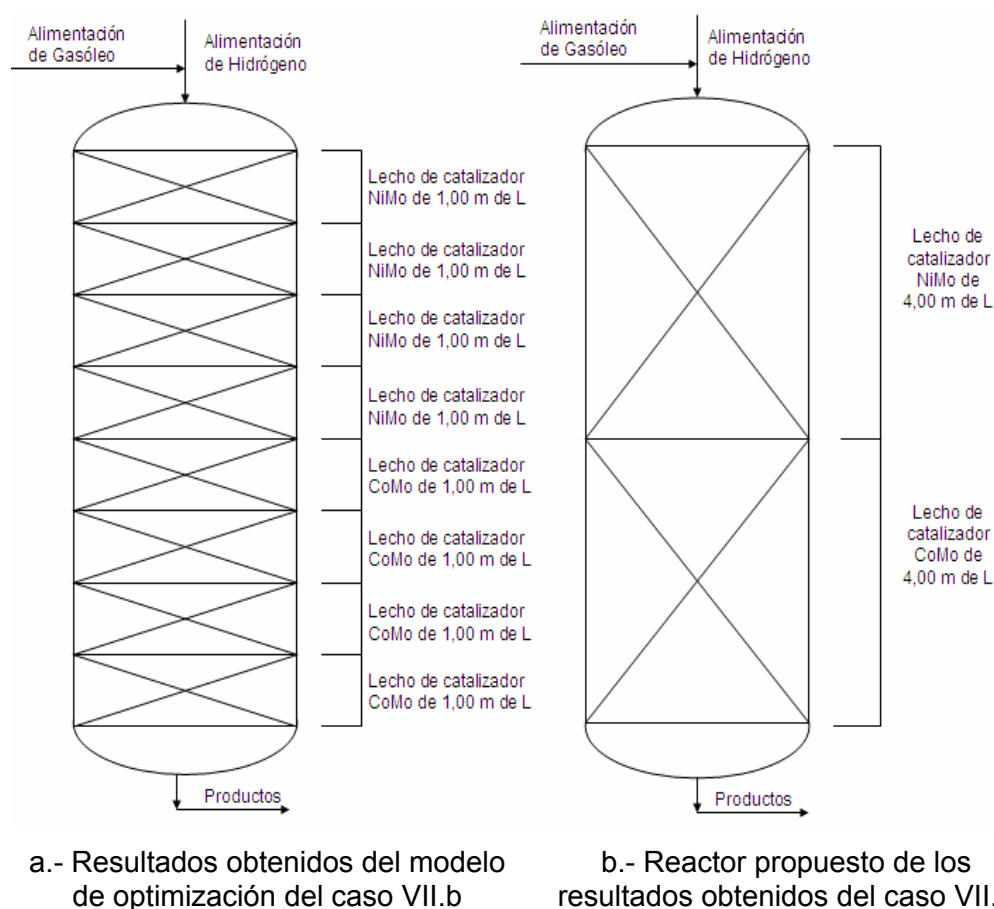
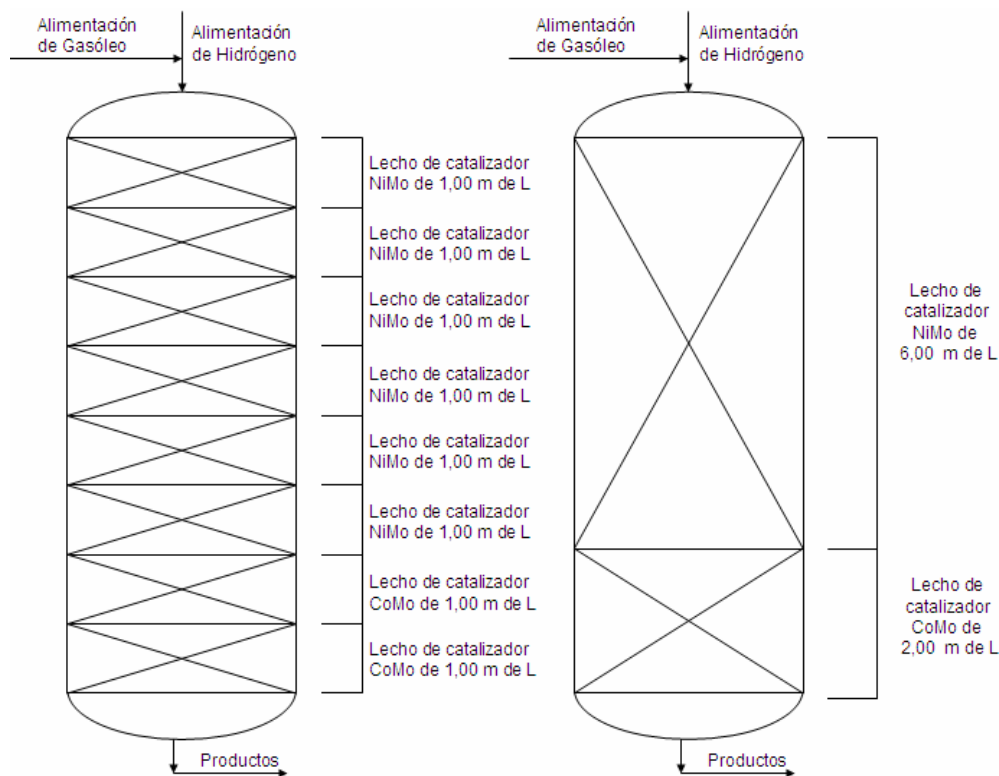


Figura 7.18a y 7.18b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VII.b

En las Figuras 7.19a y 7.19b se muestra el resultado del caso VIII.b, obtenido minimizando la función objetivo de los costes totales anuales considerando el reactor como adiabático para el caso de operación 2. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 6,00 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 2,00 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 8,00 m y el diámetro es de 2,65 m.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso VIII.b

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso VIII.b

Figura 7.19a y 7.19b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso VIII.b

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada caso de operación se muestran en la tabla 7.11.

Tabla 7.11.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos VII.b y VIII.b

	Caso VII.b	Caso VIII.b
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	72,33	95,47
Conversión de AR-S (%)	96,06	96,13
Rendimiento de MONO (%)	35,35	38,90
Rendimiento de Naftenos (%)	7,39	5,78
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

7.6.2. Análisis de los resultados

A continuación se muestran las tablas 7.12 y 7.13 un resumen con los casos estudiados con el modelo de optimización propuesto, las cuales permite una mejor comparación entre los casos estudiados:

Tabla 7.12.- Flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado, rendimiento de monoaromáticos y naftenos para cada caso analizado y caso de operación

Caso analizado	Caso de operación	Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	Conversión AR-S (%)	Rendimiento de MONO (%)	Rendimiento de NAF (%)
I.a	1	61,35	83,43	37,17	3,44
II.a	2	74,45	79,39	34,19	2,73
I.b	1	82,62	96,88	38,96	9,97
II.b	2	107,88	97,00	40,49	8,73
III.a	1	61,35	83,43	37,17	3,44
IV.a	2	74,45	79,39	34,19	2,72
III.b	1	77,21	94,91	44,82	5,85
IV.b	2	100,33	94,93	44,02	5,38
V.a	1	50,60	76,25	26,53	3,79
VI.a	2	55,45	70,08	20,52	3,02
V.b	1	78,86	96,25	35,32	9,92
VI.b	2	105,60	96,70	37,95	9,04
VII.a	1	46,69	70,98	28,96	1,79
VIII.a	2	54,85	65,11	25,65	1,32
VII.b	1	72,33	96,06	35,35	7,39
VIII.b	2	95,47	96,13	38,90	5,78

Tabla 7.13.- Para cada catalizador: número de reactores mezcla completa, longitud de cada lecho catalítico y la longitud y diámetro del reactor resultante

Caso analizado	Caso de operación	Catalizador NiMo		Catalizador CoMo		Longitud Total (m)	Diámetro Total (m)
		Nº de lecho	Long (m)	Nº de lecho	Long (m)		
I.a	1	8	9,78	0	0	9,76	3,26
II.a	2	8	10,00	0	0	10,00	3,33
I.b	1	4	4,88	4	4,88	9,76	3,26
II.b	2	5	6,25	3	3,75	10,00	3,26
III.a	1	8	9,76	0	0	9,76	3,26
IV.a	2	8	10,00	0	0	10,00	3,33
III.b	1	8	9,76	0	0	9,76	3,26
IV.b	2	8	10,00	0	0	10,00	3,33
V.a	1	3	3,66	5	6,10	9,76	3,26
VI.a	2	2	2,50	6	7,50	10,00	3,33
V.b	1	3	3,66	5	6,10	9,76	3,26
VI.b	2	4	5,00	4	5,00	10,00	3,33
VII.a	1	7	7,98	0	0	7,98	2,65
VIII.a	2	7	7,98	0	0	7,98	2,65
VII.b	1	4	4,00	4	4,00	8,00	2,65
VIII.b	2	6	6,00	2	2,00	8,00	2,65

El modelo de optimización determinista propuesto, permite obtener la mejor disposición de tipo de catalizador, longitud y diámetro del lecho catalítico, hidrógeno consumido, conversión del aromático azufrado, rendimiento de los monoarómáticos y de los naftenos y la temperatura de entrada al reactor, para cada caso de operación por separado.

Aplicando la metodología propuesta en el capítulo 4 al problema síntesis de redes de reactores para obtener la propuesta del diseño de un reactor de hidrotratamiento de destilados medios, se llegó a un

modelo de optimización no lineal entero mixto de seis compuestos, tres reacciones, 8 unidades de reacción, dos tipos de catalizadores para dos casos de operación. El modelo obtenido representa un problema, donde la función objetivo y las restricciones son no lineales, lo que conlleva a un problema no convexo, por lo que no se asegura que se obtuvo la solución óptima global, y por lo tanto la solución factible encontrada puede pertenecer a un óptimo local. A pesar de que la solución encontrada no representa un óptimo global, la metodología propuesta permite estudiar diferentes casos por separado para la toma de decisión de la mejor red de reactores y proponer un diseño del reactor de hidrotratamiento, entre los diferentes casos de operación estudiados.

Las posibles alternativas generadas en el árbol de opciones fueron de un total de 256 posibles casos de operación del reactor, con un total de 741 variables continuas y 24 variables binarias.

Los resultados de las tablas 7.12 y 7.13 muestran, que en la medida que la mejor opción sea un reactor con un solo tipo de catalizador, se observa una tendencia de una menor conversión de aromático sulfurado, una mayor rendimiento en la producción de monoaromáticos y no se observa una tendencia con respecto al consumo de hidrógeno que no sea que a mayor flujo de alimentación mayor es el consumo de hidrógeno, por lo que los costes de operación estarían asociados al flujo de alimentación del reactor, ver casos I.a, II.a, III.a, IV.a, IIIb, IVb, VII.a y VIII.a. La configuración de un único lecho de catalizador en el reactor de hidrotratamiento de destilados medios, es la configuración actualmente utilizada en estos procesos. Como se puede observar, aunque se logra a la salida del reactor gasóleos con bajo contenido de azufre, el contenido de monoaromático no se logra disminuir, por lo que esta configuración no es favorable para las regulaciones ambientales con respecto a la disminución de aromáticos. Si el reactor opera en una condición no isotérmica, se observa un incremento en la conversión de las reacciones involucradas.

En el resto de los casos, los cuales dan como resultado usar una configuración de la combinación de dos tipos de lecho de catalizador, se observa una tendencia de aumento en la conversión del aromático sulfurado, disminución del contenido de monoaromático y se observa el mismo comportamiento con respecto al consumo de hidrógeno.

Es interesante resaltar, que el flujo de hidrógeno alimentado al reactor disminuye al considerar en la función objetivo los costes del mismo, obteniéndose como resultado para el caso de una operación isotérmica, que la mejor configuración es un único lecho de catalizador, un muy bajo consumo de hidrógeno, una mediana conversión del aromático azufrado y una disminución del rendimiento de monoaromático. Para el caso de operación donde la temperatura no es constante, se observa que el mejor resultado es una configuración de combinar los dos tipos de catalizadores, aumenta el consumo de hidrógeno, pero se favorece la conversión de aromáticos azufrados, mediana disminución del rendimiento de monoaromáticos.

Es de hacer notar que los resultados obtenidos utilizando un modelo de optimización determinista, permiten tener una visión amplia del comportamiento de la red de reactores por separado de cada caso de operación, donde la tendencia de estos resultados es la solución factible de una propuesta de una nueva configuración de la distribución de catalizadores en el reactor.

7.7. Conclusiones

Con el objetivo de desarrollar herramientas computacionales que nos lleven de la simulación del reactor a su optimización, se propuso una metodología para desarrollar optimización determinista no lineal entera mixta en el reactor de hidrotratamiento de gasóleo con el objetivo de proponer el diseño óptimo para la síntesis de un reactor de hidrotratamiento de gasóleo indicando la distribución del tipo de catalizador, longitud y diámetro del lecho catalítico y conversión de los reactivos, mediante el uso de la química básica a través de propuesta de las reacciones que ocurren en el sistema en función del tipo de catalizador. La metodología planteada puede aplicarse a otros problemas de diseño de procesos del tipo estudiado en este trabajo.

La superestructura propuesta fue generada a través de la representación de árbol. Esta estrategia de búsqueda permite descomponer la solución del problema analizando una secuencia de nodos. En este caso particular, el nodo raíz contiene los datos de entrada al sistema. Cada nodo intermedio reporta los valores parciales de las variables de diseño, que se mencionan a continuación: el tipo de

lecho catalítico a usar, longitud y diámetro del reactor, de la variable de funcionamiento, tal como lo es el flujo de hidrógeno alimentado y de los costes asociados al caso estudio. El nodo terminal reporta los valores finales de las mismas variables mencionadas anteriormente.

Se simularon cuatro casos generales, los cuales se basaron en los siguientes criterios: caso mas favorable: minimizar los aromáticos azufrados. Caso más desfavorable: maximizar la producción de monoaromáticos. Los dos casos anteriores responden a las regulaciones ambientales que debe cumplir el gasóleo. Caso que considera calidad del gasóleo: maximizar la producción de naftenos. Este caso permite obtener un mejor índice de cetano para el gasóleo tratado. Caso que considera el aspecto económico: minimizar el coste total anual. Para el planteamiento determinista se generó dieciséis funciones objetivos que fueron representados a través de la estrategia tipo árbol con un total de 256 opciones de estudio. El total de variables binarias fueron 24 y el total de variables del sistema fueron 741, generando un modelo altamente no lineal.

En función de los resultados obtenidos, se observa que se pueden tener distribuciones diferentes de lecho catalítico según el tipo de función objetivo que se desee.

Se puede observar que este tipo de metodología permite proponer el diseño de nuevas configuraciones de reactores de hidrotratamiento, permitiendo plantear distribuciones óptimas de catalizador dependiendo de la función objetiva deseada, para cada caso estudiado

Las funciones objetivos estudiadas responden a situaciones encontradas en la literatura. Es de hacer notar que tanto la disposición de un solo lecho catalítico en un reactor de hidrotratamiento de gasóleo como la disposición de la combinación de dos lechos catalíticos se observa un aumento en la conversión del aromático sulfurado y no se observa una tendencia con respecto al consumo de hidrógeno que no sea que a mayor flujo de alimentación de gasóleo mayor es el consumo de hidrógeno, por lo que los costes de operación estarán asociados al flujo de alimentación del reactor.

En cada caso estudiado, se generó una superestructura de reactor diferente en función de la distribución del tipo de catalizador a usar. El diseño obtenido consideró por separado, dos modos de funcionamiento

en los cuales pudiera operar el reactor. Los modos de funcionamiento fueron dos posibles flujos de alimentación de gasóleo.

Para este estudio se trabajó tanto para casos isotérmicos como adiabáticos. El sistema responde mejor para el caso adiabático, por lo que es importante resaltar que al diseñar pequeños cambios de temperatura controlados en el sistema, favorece las diferentes reacciones químicas.

La metodología empleada de programación determinista no lineal entera mixta, se ajusta a síntesis de redes de reactores de hidrotratamiento de gasóleo.

8. OPTIMIZACIÓN ESTOCÁSTICA DEL REACTOR DE HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS MEDIOS

“Los hechos responden, sobre todo, a nuestras estrategias mentales y las perspectivas que acerca de la realidad adoptamos.”

Llano, A.

8.1. Introducción

En el presente capítulo se muestra el mismo problema planteado en el capítulo anterior, pero con la diferencia en los dos posibles modos de operación, los cuales serán tratados como una variable de decisión con incertidumbre.

En la realidad, cuando se realiza el diseño de un equipo o de un proceso, no se conoce exactamente como van a funcionar. La única información que se dispone son los diversos modos en que se estima que van a funcionar estos equipos para asumir las probabilidades asociadas a cada uno de ellos. En este caso particular, está definido mediante el caudal de alimentación, lo que implica que el caudal de entrada puede ser diferente en la medida que cambie la demanda del producto o limitaciones de la materia prima.

Hasta el presente, el diseño de un equipo o de un proceso, en este caso el de un reactor, se realiza mediante modelos deterministas y la razón principal es por no tener la disponibilidad de algoritmos y ordenadores con la capacidad de cálculo suficiente. Normalmente, se analiza un caso base pesimista y otro optimista y en función de ello se toma la decisión de diseño. El tener en cuenta la incertidumbre que existe en cuanto al valor de ciertos parámetros en el momento de diseño, presenta la ventaja de poder proporcionar soluciones que minimizan la incertidumbre, conocidas también como soluciones robustas o solución óptima inmunizada contra incertidumbre.

Entre las aportaciones de este trabajo, se encuentra el diseño de un reactor de hidrotratamiento de destilados medios, teniendo en cuenta la incertidumbre existente, mediante el modelado y resolución matemática, utilizando la programación matemática estocástica no lineal entera mixta.

8.2. Consideraciones del modelo

El modelo de optimización estocástico o programación matemática estocástica, tiene las mismas consideraciones que las del capítulo 7, sección 7.2, las cuales se especifican a continuación:

- El reactor de hidrotratamiento se comporta como un reactor de flujo pistón pero se simula como N reactores de mezcla completa.
- El valor de N es igual a 8.
- El reactor opera en estado estacionario.
- No se considera el fenómeno de difusión en el sistema reactivo.
- Los órdenes de las concentraciones en las ecuaciones de las velocidades de la reacción de hidrodeshidrosulfuración se asumen igual uno, para disminuir la no linealidad del sistema y se ajustan las constantes de velocidad para los datos experimentales y este nuevo orden de reacción.
- El sistema opera con una alimentación en equicorrente.
- Se plantea una superestructura para la distribución de catalizador según el tipo de catalizador.
- Se estudia un modelo de operación isotérmica y un modelo de operación adiabática.
- Se utiliza programación matemática determinista con las siguientes funciones objetivos:
 - ⇒ Minimizar la cantidad de aromáticos azufrados.
 - ⇒ Maximizar la producción de monoaromáticos.
 - ⇒ Maximizar la producción de naftenos.
 - ⇒ Minimizar el coste total anual (CTA) considerando el coste derivado de la inversión de catalizador y del tanque reactor y el coste del hidrógeno consumido.
- Las variables de decisión enteras están representadas a través de las variables binarias:

Ye: es la variable binaria de la existencia o no de la unidad RMC:

$Y_e(u) = 1 \Rightarrow$ La unidad RMC (u) existe

$Y_e(u) = 0 \Rightarrow$ La unidad RMC (u) no existe

Yc: es la variable binaria según el tipo de catalizador de la unidad RMC:

$Y_c(u,t) = 1 \Rightarrow$ La unidad RMC (u) utiliza el catalizador (t) NiMo o CoMo

$Y_c(u,t) = 0 \Rightarrow$ La unidad RMC (u) no utiliza el catalizador (t) CoMo o NiMo

siendo la diferencia el planteamiento estocástico del problema, tal como se describe a continuación:

- Se consideran dos escenarios, los cuales corresponden a dos flujos molares de alimentación diferentes. En este capítulo se resuelve el problema como el valor esperado de para cada escenario de estudio (Planteamiento estocástico).

8.3. Árbol equivalente de opciones

El árbol equivalente de opciones se basa en el desarrollo de problemas en donde la toma de decisiones es del tipo *aquí y ahora*, lo que quiere decir que se debe tomar decisiones previas bajo un futuro incierto. Este tipo de toma de decisiones se basan en la información que se dispone sobre el futuro en el momento de tomar la decisión (ya sea el caudal, las concentraciones, otros). Se conoce como optimización estocástica con recurso, cuando se tiene la capacidad de tomar una acción correctora después de que un suceso aleatorio haya ocurrido. En el problema propuesto en el capítulo siete, se debe tomar la decisión de cuál disposición del tipo de catalizador usar en el reactor, el tamaño del equipo considerando los costes de inversión y de operación. Para el caso de la optimización determinista se fija la decisión de diseño para un caso de operación específico. Para el caso de la optimización estocástica, se consideran los sucesos aleatorios aquellos que pudieran ocurrir cuando el equipo ya se encuentre en operación, y

considerando esta información se toma las acciones debidas en la etapa de diseño para la mejor decisión del mismo.

El equipo a diseñar, al igual que en el capítulo siete, el reactor en estudio se comporta como un reactor de flujo pistón pero se simula como N reactores de mezcla completa. El total de los N reactores de mezcla completa es igual a 8. En la figura 8.1, se muestra el árbol equivalente de opciones para la primera unidad de mezcla completa.

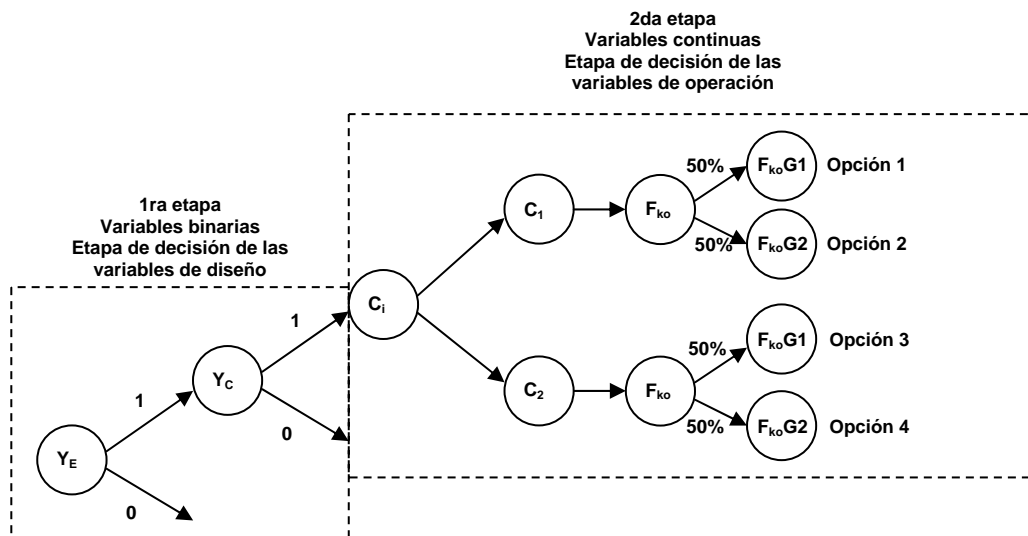


Figura 8.1.- Árbol equivalente de opciones en la unidad R1

donde:

- Y_E: existencia de la unidad (variable binaria)
- Y_C: uso del catalizador (variable binaria)
- C_i: tipo de catalizador usado
- C₁ y C₂: dos tipos de catalizadores usados
- F_{ko}G1: flujo molar de alimentación, escenario 1
- F_{ko}G2: flujo molar de alimentación, escenario 2

Como se puede observar en la figura 8.1, para la unidad del reactor de mezcla completa, se presentan cuatro opciones, considerando al mismo tiempo los dos escenarios de operación seleccionados para el diseño del equipo. Si en este caso se proyecta el árbol

equivalente de opciones estocástico para las ocho unidades de reactores de mezcla completa, se tendría un total de 512 opciones posibles, con un total de 1482 variables continuas y 24 variables binarias.

8.4. Estructura del modelo matemático

Sea $F_{koG1(K)}$ y $F_{koG2(K)}$ el flujo molar de la alimentación para los dos modos de operación de la velocidad espacial líquida horaria, (T_{emn}, T_{emx}) el rango de temperatura de entrada al reactor, (v_{lo}, v_{up}) el rango de velocidades de entrada al reactor, (T_{aolo}, T_{aoup}) el rango de tiempos espaciales y (L_{min}, L_{max}) el rango de longitud del reactor los datos del sistema del reactor. Sea K el conjunto de componentes i presentes en la alimentación: $K = \{i | i = 1, \dots, k\}$, R el conjunto de reacciones químicas j que ocurre en el sistema: $R = \{j | j = 1, \dots, r\}$, U el conjunto de reactores de mezcla completa: $U = \{u | u = 1, \dots, u\}$ y G el conjunto de escenarios: $G = \{n | n = 1, \dots, g\}$.

El problema de estudio fue resuelto para diferentes funciones objetivos, con la finalidad de analizar el efecto que tienen sobre la solución robusta obtenida. Una de las funciones objetivos es minimizar la cantidad de aromáticos sulfurados, siendo $F_{ARZ,R8}$ el flujo de salida del compuesto aromático sulfurado de la unidad 8, y cuya ecuación viene dada por la expresión:

$$\min \quad Z = \sum_1^g G * F_{ARZ,R8} \quad (8.1)$$

Una segunda función objetivo propuesta a estudiar fue la de maximizar la producción de monoaromáticos, donde $F_{Mono,R8}$ es el flujo de salida del compuesto monoaromático y donde la ecuación viene dada por la siguiente expresión:

$$\min \quad Z = \sum_1^g G * F_{Mono,R8} \quad (8.2)$$

La tercera función objetivo fue la de maximizar la producción de naftenos, donde $F_{Naf,R8}$ es el flujo de salida de los compuestos nafténicos y la ecuación tiene la forma:

$$\min \quad Z = \sum_1^g G * F_{Naf,R8} \quad (8.3)$$

Las tres funciones objetivos anteriores darán una idea de las condiciones técnicas necesarias para obtener una especificación del producto, en este caso del gasóleo hidrotratado.

El objetivo del problema es minimizar la esperanza matemática del coste total anual (CTA), considerando el coste de inversión (Cinv) del tanque reactor y del catalizador y coste (Cop) del flujo de hidrógeno requerido para la reacción, como una media ponderada del escenario. La función objetivo está dada por la ecuación:

$$\min \quad CTA = Cinv + \sum_1^g G * Cop \quad (8.4)$$

El coste de inversión está dado por la ecuación:

$$Cinv = AMR * (Ct * D^{1,05} * L^{0,81} * Ye) + AMC * \left(\left(C_{NiMo} * \sum_1^u V_U * Y_{C_{NiMo}} \right) + \left(C_{CoMo} * \sum_1^u V_U * Y_{C_{CoMo}} \right) \right) \quad (8.5)$$

donde:

D: diámetro del reactor (m).

L: longitud del reactor (m).

Vu: volumen de cada unidad de reactor de mezcla completa (m³).

Ct: coste del tanque que forma el reactor(\$/m).

C_{NiMo} : coste del catalizador NiMo (\$/m³).

C_{CoMo} : coste del catalizador CoMo (\$/m³).

Ye: existencia o no de la unidad.

Yc: uso o no del catalizador de un determinado tipo en una cierta unidad.

G: probabilidad del escenario.

AMR: Amortización del reactor.

AMC: Amortización del catalizador.

La amortización es calculada, asumiendo:

n = años → reactor, n = 20 años

 → catalizador, n = 1 año

r = rentabilidad → r = 0,08 (8%)

Para el cálculo de la amortización se utilizó la ecuación:

$$AM(r, n) = \frac{r}{1 - (1 + r)^{(-n)}} \quad (8.6)$$

El coste de operación viene por la ecuación:

$$Cop = C_{H_2} * F_{H_2} \quad (8.7)$$

donde:

F_{H_2} = Flujo de hidrógeno consumido (kmol/h).

C_{H_2} = Coste de hidrógeno (\$/MSCF).

Las restricciones del modelo de optimización están constituidas por las siguientes ecuaciones de igualdad y desigualdad:

⇒ Cálculo de los moles transformados de cada compuesto en la reacción de hidrodesulfuración para cada catalizador:

$$Rkc_{G,U,K,T,R}^{Ue} = \frac{\hat{G}mao_{K,T,1} * Tao_{G,U} * Cu_{G,U,DBZT} * Cu_{G,U,H_2} * \hat{K}o_{1,T} * \exp(-\hat{E}aR_{1,T}/Tem)}{(1 + \hat{K}A_T * Cu_{G,U,H_2S})} \quad (8.8)$$

⇒ Cálculo de los moles transformados de cada compuesto en la reacción de hidrogenación del monoaromático para cada catalizador:

$$Rkc_{G,U,K,T,R}^{Ue} = \hat{G}mao_{K,T,2} * Tao_{G,U} * Cu_{G,U,BF} * Cu_{G,U,H_2} * \hat{K}o_{2,T} * \exp(-\hat{E}aR_{2,T}/Tem) \quad (8.9)$$

⇒ Cálculo de los moles transformados cada compuesto de la reacción de hidrogenación del diaromático para cada catalizador:

$$Rkc_{G,U,K,NiMo,3}^{Ue} = \hat{G}mao_{K,NiMo,3} * Tao_{G,U} * Cu_{G,U,HHDBZT} * Cu_{G,U,H_2} * \hat{K}o_{3,NiMo} * \exp(-\hat{E}aR_{3,NiMo}/Tem) \quad (8.10)$$

⇒ Separación de los moles transformados de cada compuesto calculada según el tipo de catalizador

$$Rk_{G,U,K}^{Us} = \sum_{t \in T} \sum_{r \in R} (Rkc_{G,U,K,T,R}^{Ue} * Y_{C_{U,T}}) \quad (8.11)$$

⇒ Calculo de las concentraciones de cada compuestos en cada una de las corrientes

$$\sum_{c, c_u^s \in C} Cck_{G,C,K}^s = \sum_{c, c_u^e} Cck_{G,C,K}^e + \sum_{c, c_u^s} Rk_{G,U,K}^{Us} \quad (8.12)$$

⇒ Calculo del flujo molar total de cada corriente

$$F_{G,C} = \sum_{k \in K} Fk_{G,C,K} \quad (8.13)$$

⇒ Calculo del caudal volumétrico de cada corriente, donde rho_{std}_C es la densidad de cada compuesto.

$$Ql_{G,C} = \frac{\sum_{k \in K} (\hat{P}Mk_k * Fk_{G,C,K})}{rho_{std}_{G,C}} \quad (8.14)$$

⇒ Calculo de los flujos molares de los compuestos en cada corriente

$$Fk_{G,C,K} = Ql_{G,C} * Cck_{G,C,K} \quad (8.15)$$

⇒ Calculo de la existencia de la unidad y de los tipos de catalizadores empelados

$$\sum_{i \in T} (Y_{c_{U,T}}) - Y_{e_U} = 0 \quad (8.16)$$

⇒ Calculo de las concentraciones de cada compuesto a la salida de cada unidad

$$C_{U,G,U,K} = \sum_{C, C_{SU} \in C} C_{CK}^S_{G,C,K} \quad (8.17)$$

⇒ Calculo de los flujos másicos de cada compuesto por corriente

$$F_{mck_{G,C,K}} = F_{k_{G,C,K}} * \hat{P}M_{k_K} \quad (8.18)$$

⇒ Calculo del flujo másico total

$$F_{m_{G,C}} = \sum_{k \in K} F_{mck_{G,C,K}} \quad (8.19)$$

⇒ Balance de materia total

$$\sum_{c, c_u^s} F_{m_{G,C}}^s = \sum_{c, c_u^e} F_{m_{G,C}}^e \quad (8.20)$$

⇒ Calculo del tiempo espacial de cada unidad

$$T_{ao_{G,U}} = \frac{V_U}{\sum_{c, c_u^e} Q_{l_{G,C}}^e} \quad (8.21)$$

⇒ Límite inferior y superior del tiempo espacial

$$Taolo \leq \sum_{g,u \in G,U} Tao_{G,U} \leq Taoup \quad (8.22)$$

⇒ Calculo del volumen de cada unidad según la existencia de la unidad

$$V_U = L_U * S * Ye_U \quad (8.23)$$

⇒ Calculo del área transversal de la unidad en función del caudal de cada corriente y de las velocidades mínimas y máximas

$$\frac{\sum_{c,c_u^s} Ql_{G,C}^s}{\underline{vlo}} \leq S_{G,U} \leq \frac{\sum_{c,c_u^s} Ql_{G,C}^s}{\underline{vup}} \quad (8.24)$$

⇒ Calculo del flujo molar que es desviado de la alimentación de la primera unidad

$$N_{G,K} = Fko_{G,K} - Fk_{G,F1',K} \quad (8.25)$$

⇒ Las unidad que no existen son colocadas al final del reactor

$$Ye_U - Ye_{U-1} \leq 0 \quad (8.26)$$

⇒ Debe existir al menos una unidad

$$\sum_{u \in U} V_U * Ye - 1 \geq 0 \quad (8.27)$$

⇒ Cálculo del diámetro del reactor en función del área transversal

$$D = \sqrt{\frac{4 * S}{\pi i}} \quad (8.28)$$

⇒ Cálculo de la longitud del reactor en función de la relación L/D

$$\sum_{u \in U} L_U * Y_e = L D * D \quad (8.29)$$

⇒ Límite mínimo y máximo de la longitud del reactor

$$L_{\min} \leq \sum_{u \in U} L_U * Y_e \leq L_{\max} \quad (8.30)$$

⇒ El diámetro del reactor debe ser mayor o igual a 2,65 m.

$$D \geq 2,65 \quad (8.31)$$

⇒ La cantidad de monoaromáticos a la salida del reactor debe ser menor o igual al doble que alimenta al sistema.

$$F_{CHXBNZ}^S \leq F_{CHXBNZ}^E * 2 \quad (8.32)$$

⇒ La cantidad de aromático azufrado a la salida del reactor debe ser menor al 40 %.

$$F_{DIBZTHIO}^S \leq F_{DIBZTHIO}^E * 0,4 \quad (8.33)$$

⇒ Balance de energía adiabático

$$\Delta T = T_s - T_0 = \frac{(-\Delta H_R) * X}{\bar{C}_p} \quad (8.34)$$

⇒ Sujeto a los siguientes límites

$$\underline{Fk}_{G,F1',K} \leq Fk_{G,K} \leq \bar{Fk}_{G,F1',K}$$

$$\begin{aligned}
\underline{Tem}_{U,T} &\leq Tem_{U,T} \leq \overline{Tem}_{U,T} \\
\underline{Tem}_{R0,T} &\leq Tem_{R0,T} \leq \overline{Tem}_{R0,T} \\
569,642 &\leq rhostd_{G,F0} \leq 569,642 \\
\underline{rhostd}_{G,C} &\leq rhostd_{G,C} \leq \overline{rhostd}_{G,C} \\
\overline{L}_U &= L \max / NR \\
\underline{Yc}_{U,T} &= 0; \quad \overline{Yc}_{U,T} = 1 \\
\underline{D} &= 1e - 5 \\
\Delta \underline{T}_U &\leq \Delta T_U \leq \Delta \overline{T}_U
\end{aligned}$$

8.5. Metodología e implementación del modelo de programación matemática estocástica

Se pretende resaltar la metodología en este capítulo, ya que es parte de las aportaciones originales del presente trabajo.

La metodología general para el desarrollo de un modelo de optimización no lineal entero mixto, aplicado a la síntesis de un equipo o proceso, se puede dividir en las siguientes etapas:

- Elaboración de un modelo de simulación
- Simplificación de alguna de las no linealidades.
- Elaboración de un segundo modelo de simulación con las simplificaciones obtenidas o asumidas en el punto anterior. La finalidad de este modelo es comprobar que las desviaciones originadas por las simplificaciones son aceptables.
- Obtención del modelo determinista
- Análisis de los resultados deterministas
- Determinación de los escenarios
- Obtención del modelo estocástico

➤ Análisis de los resultados

Para la implementación del modelo de programación matemática estocástica se utilizó el mismo programa usado en la programación matemática determinista, el sistema de modelado algebraico general (GAMS) y el revolvedor optimizador continuo y discreto (DICOPT). La diferencia está en la formulación del modelo descrito en la sección anterior. El objetivo de plantear la formulación estocástica es obtener una solución robusta del problema planteado, en este caso particular, del diseño del reactor de hidrot ratamiento de gasóleo.

8.6. Resultados y análisis

Se realizaron las siguientes combinaciones de casos para estudiar diferentes optimizaciones: Los casos se basaron en los siguientes criterios: caso mas favorable: minimizar los aromáticos azufrados. Caso más desfavorable: maximizar la producción de monoaromáticos. Los dos casos anteriores responden a las regulaciones ambientales que debe cumplir el gasóleo. Caso que considera calidad del gasóleo: maximizar la producción de naftenos. Este caso permite obtener un mejor índice de cetano para el gasóleo tratado. Caso que considera el aspecto económico: minimizar el coste total anual.

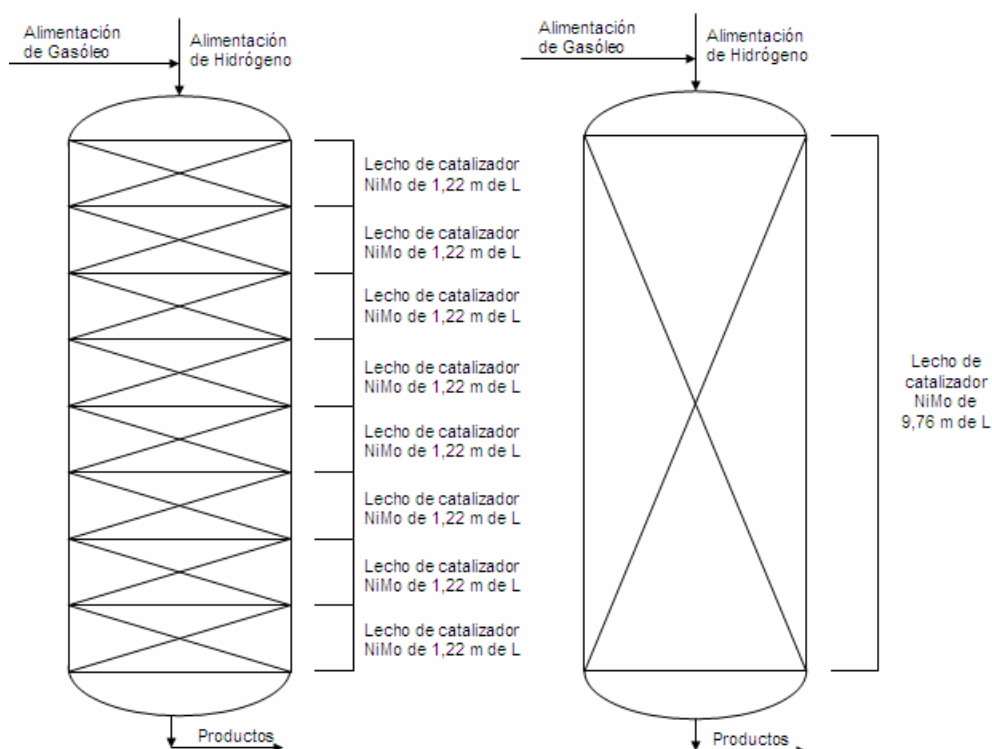
- ⇒ Casos I y II. Caso I: Minimizar la cantidad de aromáticos azufrados, isotérmico. Caso II: Minimizar la cantidad de aromáticos azufrados adiabático.
- ⇒ Casos III y IV. Caso III: Maximizar la producción de monoaromáticos, isotérmico. Caso IV: Maximizar la producción de monoaromáticos, adiabático.
- ⇒ Casos V y VI. Caso V: Maximizar la producción de naftenos, isotérmico. Caso VI: Maximizar la producción de naftenos, adiabático.
- ⇒ Casos VII y VIII. Caso VII: Minimizar el coste total anual (CTA) considerando el coste de inversión de catalizador y del tanque reactor y el coste del flujo de hidrógeno consumido, isotérmico. Caso VIII: Minimizar el coste total anual (CTA) considerando el coste de inversión de catalizador y del

tanque reactor y el coste del flujo de hidrógeno consumido, adiabático.

En todos los casos se obtiene como resultado la distribución del lecho catalítico, la longitud y el diámetro del lecho como parte de la solución inmunizada contra incertidumbre obtenida maximizando o minimizando, según sea el caso, la esperanza matemática de la función objetivo.

8.6.1. Resultados generales del modelo

En las Figuras 8.2a y 8.2b se muestra el resultado del caso I, obtenido minimizando la función objetivo constituida por la esperanza matemática de la cantidad de aromáticos azufrados considerando el reactor como isotérmico. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 9,76 m y un diámetro de 3,26 m.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización del caso I

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos del caso I

Figura 8.2a y 8.2b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador y tamaño del lecho. Caso I.

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada escenario se muestran en la tabla 8.1:

Tabla 8.1.- Principales resultados del modelo aplicado al caso I

	Escenario 1 LHSV = 1,5 h-1	Escenario 2 LHSV = 2,0 h-1
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	61,35	72,35
Conversión de AR-S (%)	83,43	78,12
Rendimiento de MONO (%)	37,17	33,32
Rendimiento de Naftenos (%)	3,44	2,54
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 8.3a y 8.3b se muestra el caso II, donde la función objetivo es la probabilidad en peso de los dos escenarios propuestos para que minimice la cantidad de aromáticos azufrados y el reactor opere como un reactor adiabático.

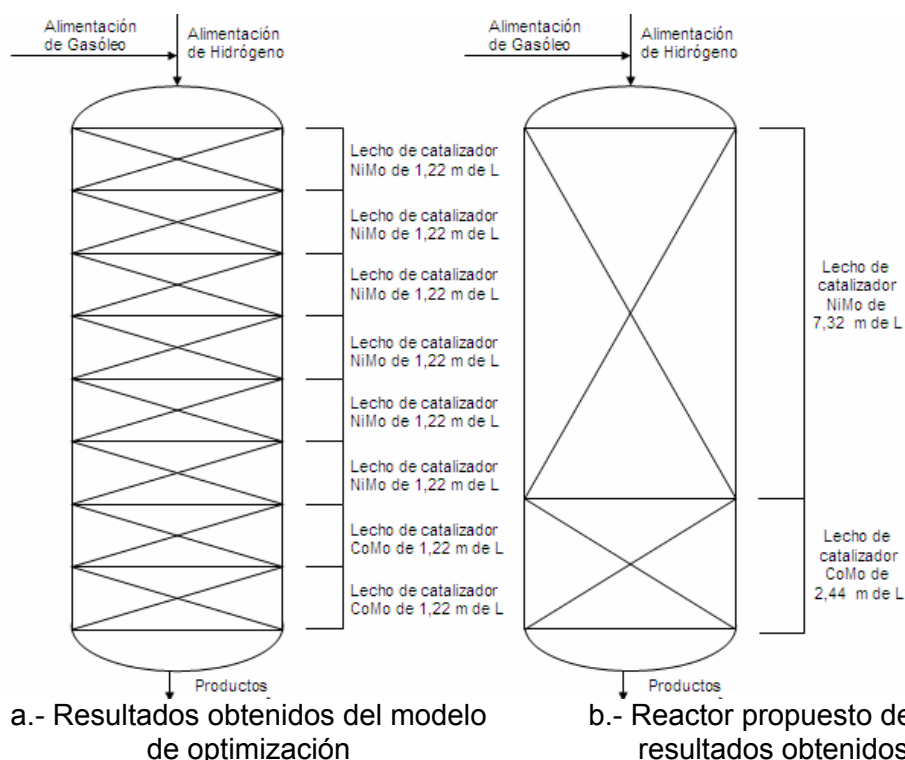


Figura 8.3a y 8.3b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador tamaño del lecho. Caso II

Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones, fue que existen las ocho unidades propuestas en el modelo, con una disposición del lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 7,32 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 2,44 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,26 m.

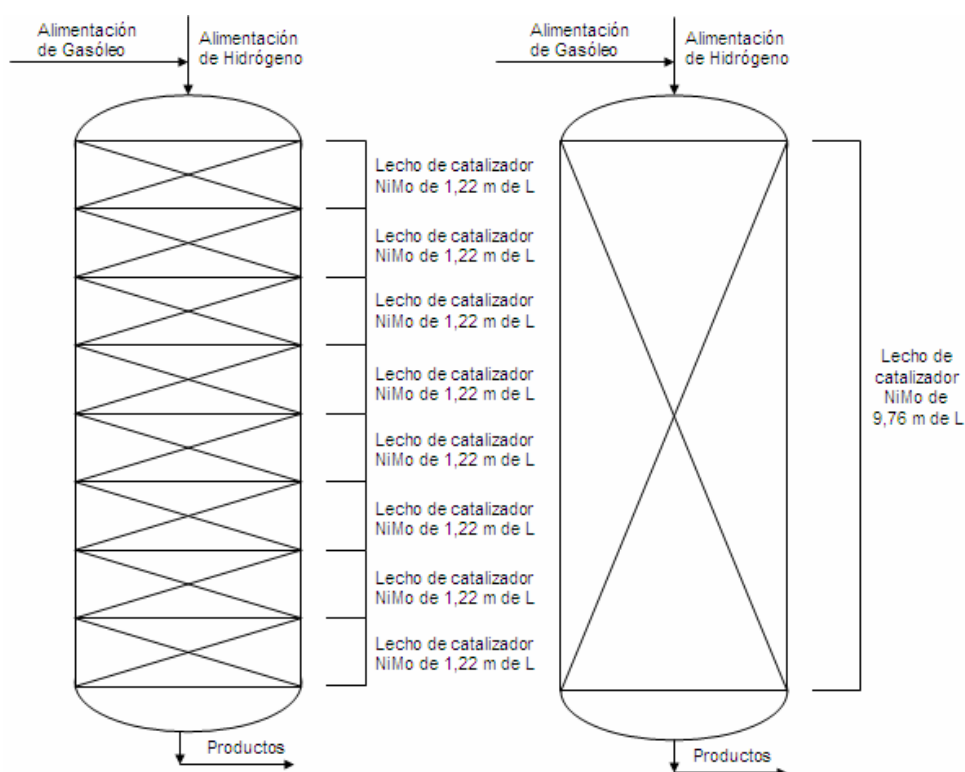
Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada escenario se muestran en la tabla 8.2

Tabla 8.2.- Principales resultados del modelo aplicado al caso II

	Escenario 1 LHSV = 1,5 h-1	Escenario 2 LHSV = 2,0 h-1
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	83,49	98,83
Conversión de AR-S (%)	96,99	94,69
Rendimiento de MONO (%)	42,99	39,84
Rendimiento de Naftenos (%)	8,80	6,52
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En la Figura 8.4a y 8.4b se muestran los casos III y IV, ya que dan el mismo resultado. En el primer caso la función objetivo es la probabilidad en peso de los dos escenarios propuestos para que maximice la cantidad de monoaromáticos y el reactor opere como un reactor isotérmico y el segundo caso es la misma función objetivo pero el reactor opera adiabáticamente. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen ocho unidades propuestas en el modelo, con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 9,76 m y un diámetro de 3,26 m.

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada escenario se muestran en la tabla 8.3.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización

b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos

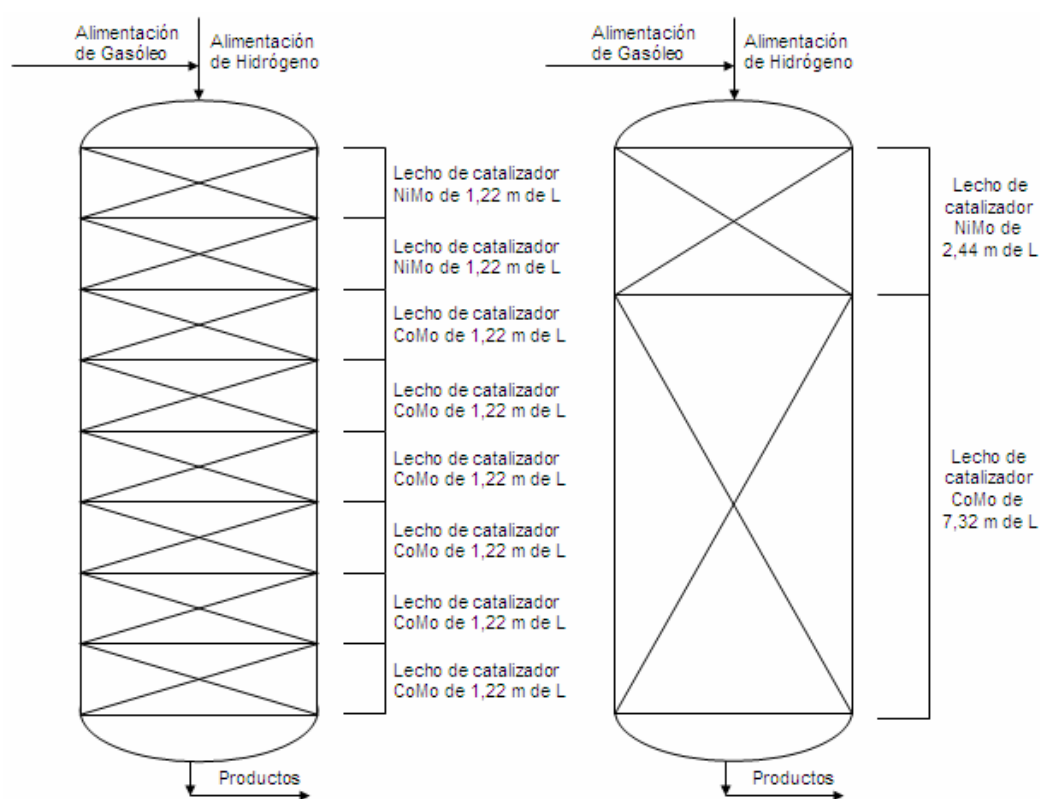
Figura 8.4a y 8.4b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador tamaño del lecho. Casos III y IV

Tabla 8.3.- Principales resultados del modelo aplicado a los casos III y IV

	Escenario 1 LHSV = 1,5 h-1	Escenario 2 LHSV = 2,0 h-1
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	61,35	72,35
Conversión de AR-S (%)	83,43	78,12
Rendimiento de MONO (%)	37,17	33,32
Rendimiento de Naftenos (%)	3,44	2,54
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 8.5a y 8.5b se muestra el caso V, donde la función objetivo es la probabilidad en peso de los dos escenarios propuestos

para que maximice la cantidad de naftenos y el reactor opere como un reactor isotérmico. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen las ocho unidades propuestas en el modelo, con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 2,44 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 7,32 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,26 m.



a.- Resultados obtenidos del modelo de optimización
b.- Reactor propuesto de los resultados obtenidos
Figura 8.5a y 8.5b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador tamaño del lecho. Caso V

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada escenario se muestran en la tabla 8.4.

Tabla 8.4.- Principales resultados del modelo aplicado al caso V

	Escenario 1 LHSV = 1,5 h-1	Escenario 2 LHSV = 2,0 h-1
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	46,83	53,51
Conversión de AR-S (%)	74,53	68,73
Rendimiento de MONO (%)	22,93	19,83
Rendimiento de Naftenos (%)	3,80	2,81
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 8.6a y 8.6b se muestra el caso VI, donde la función objetivo es la probabilidad en peso de los dos escenarios propuestos para que maximice la cantidad de naftenos y el reactor opere como un reactor adiabático. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen las ocho unidades propuestas en el modelo, con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 4,88 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 4,88 de catalizador CoMo. La longitud total de lecho catalítico es de 9,76 m y el diámetro es de 3,26 m.

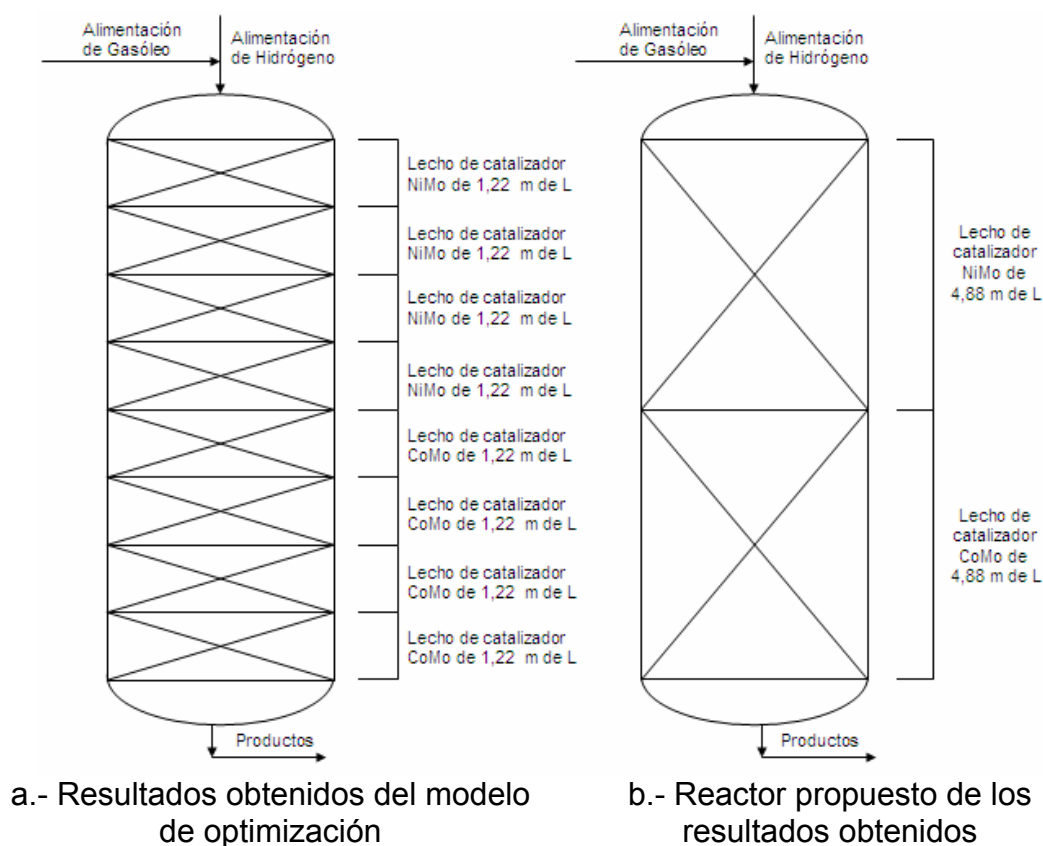


Figura 8.6a y 8.6b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador tamaño del lecho. Caso VI

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada escenario se muestran en la tabla 8.5.

Tabla 8.5.- Principales resultados del modelo aplicado al caso VI

	Escenario 1 LHSV = 1,5 h-1	Escenario 2 LHSV = 2,0 h-1
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	121,41	141,89
Conversión de AR-S (%)	99,93	99,83
Rendimiento de MONO (%)	37,72	38,60
Rendimiento de Naftenos (%)	25,24	19,10
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 8.7a y 8.7b se muestra el caso VII, donde la función objetivo es la probabilidad en peso de los dos escenarios propuestos para que minimice el coste total anual y el reactor opere como un reactor isotérmico. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen siete unidades con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo de una longitud total de 7,98 m y un diámetro de 2,65 m.

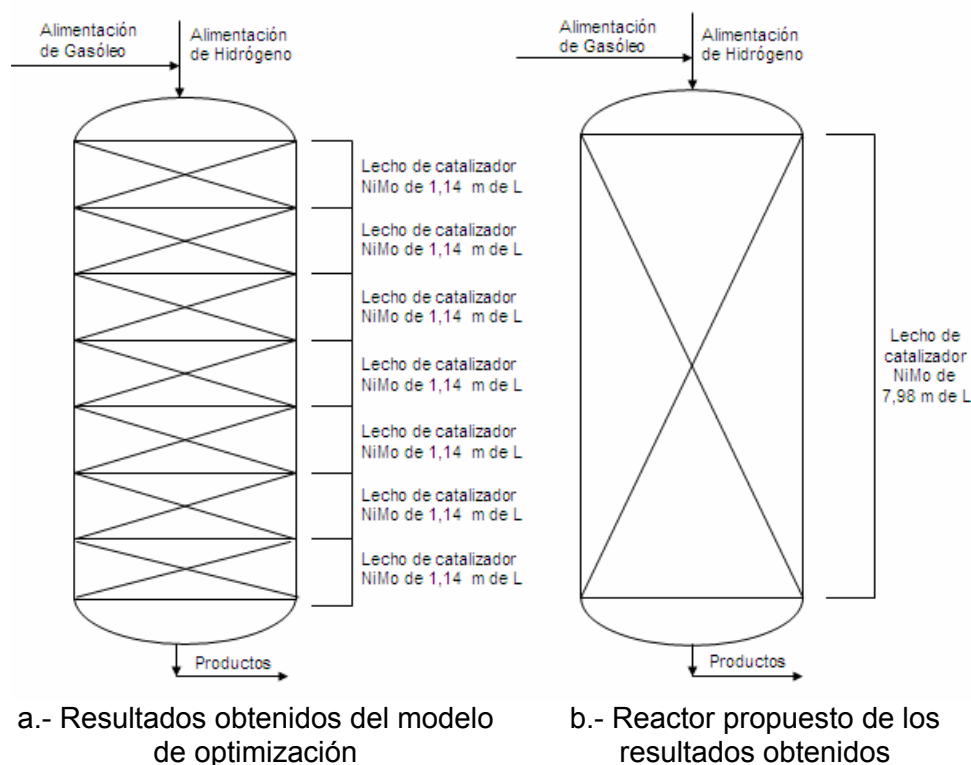


Figura 8.7a y 8.7b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador tamaño del lecho. Caso VII

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada escenario se muestran en la tabla 8.10.

Tabla 8.6.- Principales resultados del modelo aplicado al caso VII

	Escenario 1 LHSV = 1,5 h-1	Escenario 2 LHSV = 2,0 h-1
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	46,69	54,85
Conversión de AR-S (%)	70,98	65,11
Rendimiento de MONO (%)	28,96	25,66
Rendimiento de Naftenos (%)	1,79	1,32
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

En las Figuras 8.8a y 8.8b se muestra el caso VIII, donde la función objetivo es la probabilidad en peso de los dos escenarios propuestos para que se minimice el coste total anual y el reactor opere como un

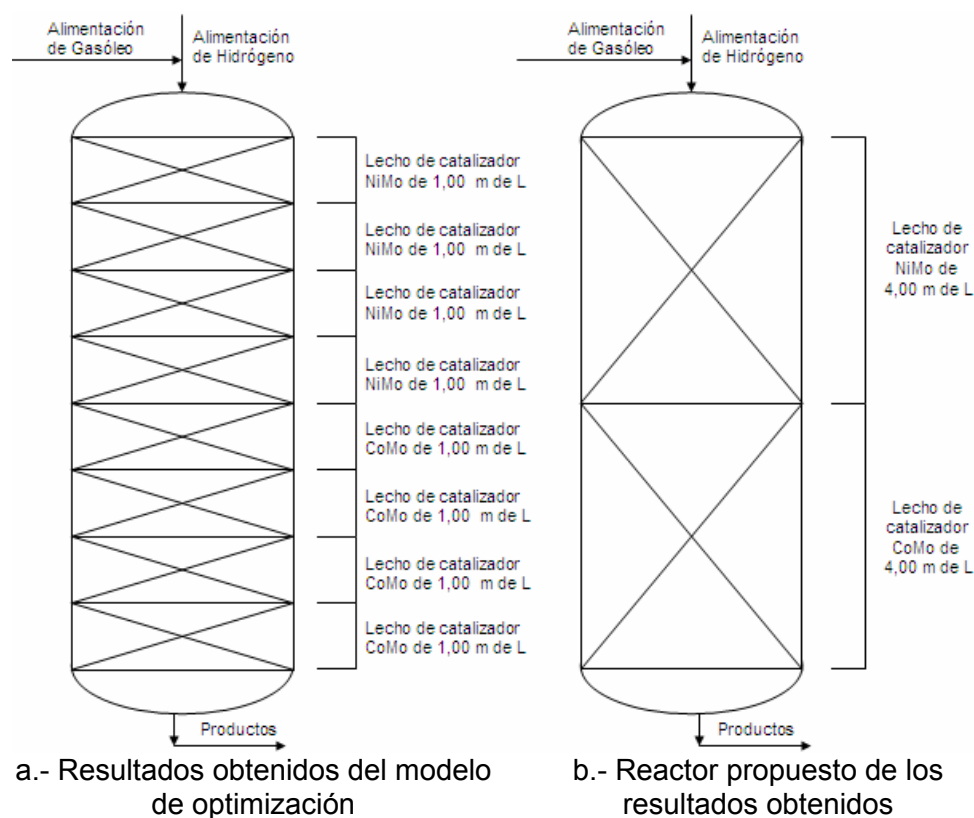


Figura 8.8a y 8.8b.- Resultados del modelo de la disposición del catalizador, tipo de catalizador tamaño del lecho. Caso VIII

reactor adiabático. Los resultados obtenidos con respecto al lecho catalítico y sus dimensiones muestran que existen las ocho unidades propuestas en el modelo, con una disposición de un lecho catalítico de catalizador NiMo y CoMo combinada. Los primeros 4,00 m de longitud de lecho catalítico es de catalizador NiMo, seguida de un lecho catalítico de longitud de 4,00 de catalizador CoMo. La longitud total del lecho catalítico es de 8,00 m y el diámetro es de 2,65 m.

Los resultados obtenidos con respecto al flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado y rendimientos de monoaromáticos y naftenos para cada escenario se muestran en la tabla 8.7.

Tabla 8.7.- Principales resultados del modelo aplicado al caso VIII

	Escenario 1 LHSV = 1,5 h-1	Escenario 2 LHSV = 2,0 h-1
Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	72,33	84,83
Conversión de AR-S (%)	96,05	93,37
Rendimiento de MONO (%)	35,35	32,01
Rendimiento de Naftenos (%)	7,39	5,47
Tem de alimentación (K)	633,15	633,15

8.6.2. Análisis de los resultados

A continuación se muestran las tablas 8.8 y 8.9 un resumen con los casos estudiados con el modelo de optimización propuesto, las cuales permiten una mejor comparación entre los casos estudiados:

Tabla 8.8.- Flujo de hidrógeno consumido, conversión de aromático azufrado, rendimiento de monoaromáticos y naftenos para cada caso y escenario

Caso	Escenario	Flujo H ₂ consumido (kmol/h)	Conversión AR-S	Rendimiento de Monoaromáticos	Rendimiento de naftenos
I	1	61,35	83,43	37,17	3,44
	2	72,35	78,12	33,32	2,54
II	1	83,49	96,99	42,99	8,80
	2	98,83	94,69	39,84	6,52
III y IV	1	61,35	83,43	37,17	3,44
	2	72,35	78,12	33,32	2,54
V	1	46,83	74,53	22,93	3,80
	2	53,51	68,73	19,83	2,81
VI	1	121,41	99,93	37,72	25,24
	2	141,89	99,83	38,60	19,10
VII	1	46,69	70,98	28,96	1,79
	2	54,85	65,11	25,66	1,32
VIII	1	72,33	96,05	35,35	7,39
	2	84,83	93,37	32,01	5,47

Tabla 8.9.- Número de reactores mezcla completa, longitud de cada lecho catalítico, longitud total y diámetro del reactor resultante para cada caso

Caso	NiMo		CoMo		Longitud Total (m)	Diámetro Total (m)
	Nº de lecho	Long	Nº de lecho	Long		
I	8	9,76	0	0	9,76	3,26
II	6	7,32	2	2,44	9,76	3,26
III, IV	8	9,76	0	0	9,76	3,26
V	2	2,44	6	7,32	9,76	3,26
VI	4	2,88	4	2,88	9,76	3,26
VII	7	7,98	0	0	7,98	2,65
VII	4	4	4	4	8	2,65

El modelo de optimización estocástica propuesto, permite obtener la mejor disposición de tipo de catalizador, longitud y diámetro del lecho catalítico, hidrógeno consumido, conversión del aromático azufrado, rendimiento de los monoarómicos y de los naftenos y la temperatura de entrada al reactor, así como la esperanza matemática de los dos escenarios considerados.

Aplicando la metodología propuesta en la sección 8.5 al problema de diseñar un reactor de hidrotratamiento de destilados medios, teniendo en cuenta la incertidumbre existente, se llegó a un modelo de optimización no lineal entero mixto de seis compuestos, tres reacciones, 8 unidades de reacción, dos tipos de catalizadores y dos escenarios de operación. El modelo obtenido es un problema con la función objetivo y las restricciones no lineales, lo que conlleva a un problema no convexo, por lo que no se asegura que se obtuvo la solución óptima global, por lo que la solución factible encontrada puede pertenecer a un óptimo local. A pesar de que la solución encontrada no representa un óptimo global, la metodología propuesta permite dar un paso hacia delante para comenzar a disminuir el empirismo en la etapa de diseño de equipos o procesos, la cual ha sido una de la característica que ha prevalecido en la síntesis de procesos.

Como se señaló, las posibles opciones generadas en el árbol de opciones fueron de un total de 512 posibles casos de operación del

reactor, con un total de 1482 variables continuas y 24 variables binarias.

Los resultados de las tablas 8.8 y 8.9 muestran, que en la medida que la mejor opción sea un reactor con un solo tipo de catalizador, la tendencia del consumo de hidrógeno será menor, lo que representaría un menor coste en el proceso (ver casos I, III, VI y VII). Pero a su vez, estos casos presentan una menor conversión de aromático azufrado. En los casos donde la mejor opción es trabajar con un reactor con una combinación de dos tipos de catalizadores se observa un aumento en el consumo de hidrógeno, pero mejora la conversión de aromático azufrado.

Esta tendencia se puede explicar por el sistema seleccionado para el estudio. Se trabajó con dos tipos de catalizadores cuya diferencia se basó en la reacción de hidrodesulfuración, en la cual para el catalizador NiMo se favorece la producción de monoaromáticos y para el catalizador CoMo se favorece la producción de diaromáticos. El sistema experimental tomado para realizar la validación, favorece la producción de monoaromáticos, (ver en el capítulo 6, tablas 6.10 y 6.11) por lo que, en los resultados logrados en la optimización se obtiene que, para el caso en que la función objetivo es minimizar los aromáticos azufrados y maximizar los monoaromáticos, el lecho de catalizador seleccionado por el optimizador es el catalizador NiMo (ver casos I y N° III y IV).

También es de hacer notar que para el caso en que la función objetivo es la minimización de los costes totales anuales considerando que el reactor opera adiabáticamente, la mejor solución obtenida es un reactor en donde la primera mitad de catalizador utiliza el catalizador NiMo y la segunda mitad utiliza el catalizador CoMo. Estos sistemas reactivos son altamente exotérmicos, por lo que los reactores trabajan con incrementos de temperaturas los cuales hay que controlar para que el reactor no se desestabilice, pero no se logra operar de forma isotérmica totalmente. En este orden de ideas y con la finalidad de proponer una nueva configuración del catalizador para el reactor de hidrotratamiento de gasóleo, se observó en este resultado que es factible proponer una nueva configuración en la distribución del lecho catalítico para este tipo de reactores.

8.6.3. Comparación entre los resultados del modelo determinista y el modelo estocástico

Si se comparan los resultados del modelo determinista correspondiente a las tablas 7.12 y 7.13 del capítulo 7 con los resultados del modelo estocástico correspondiente a las tablas 8.8 y 8.9 del presente capítulo, se observa que los resultados del modelo estocástico son más robustos que los del modelo determinista. En el caso del modelo estocástico se pueden observar las tendencias de las opciones de configuración de distribución de uno o dos tipos de catalizadores en el lecho catalítico del reactor, desde dos criterios: uno de calidad y el otro de operación. El primero es la conversión de aromáticos sulfurados y la segunda es el consumo de hidrógeno, este último permite proyectar las tendencias de los costes de operación con respecto al consumo de hidrógeno. En el caso del modelo determinista sólo se pudo establecer un único criterio para observar las tendencias, el cual fue el criterio de calidad del gasóleo, medido en conversión del aromático azufrado.

En ambos modelos los resultados de las tendencias con respecto al criterio de calidad fue el mismo, se obtiene mejor conversión cuando el resultado factible es la opción de trabajar con un reactor con una combinación de dos tipos de catalizadores.

8.7. Conclusiones

Continuando con el desarrollo de herramientas computacionales que nos lleven de la simulación del reactor a su optimización, se propuso una metodología para desarrollar optimización estocástica no lineal en el reactor de hidrotratamiento de gasóleo con el objetivo de proponer el diseño óptimo para la síntesis de un reactor de hidrotratamiento de gasóleo indicando la distribución del tipo de catalizador, longitud y diámetro del lecho catalítico y conversión de los reactivos, mediante el uso de la química básica a través de propuesta de las reacciones que ocurren en el sistema en función del tipo de catalizador. La metodología planteada puede aplicarse a otros problemas de diseño de procesos del tipo estudiado en este trabajo.

En función de los resultados obtenidos, se observa que se pueden tener distribuciones diferentes de lecho catalítico según el tipo de función objetivo que se desee.

Se puede observar que este tipo de metodología permite proponer el diseño de nuevas configuraciones de reactores de hidrotratamiento, permitiendo plantear distribuciones óptimas de catalizador dependiendo de la función objetiva deseada.

Las cuatro funciones objetivos estudiadas para el enfoque estocástico, son las mismas que para el enfoque determinista. Para el enfoque estocástico se generó ocho funciones objetivos, el cual considera el valor esperado de la variable del flujo de alimentación de gasóleo, como variable de funcionamiento bajo incertidumbre. Este enfoque fue representado a través de la estrategia tipo árbol equivalente con un total de 512 opciones de estudio. El total de variables binarias fueron 24 y el total de variables del sistema fueron 1482, generando un modelo altamente no lineal.

Como resultado principal del enfoque estocástico se tiene, que la disposición de un solo lecho catalítico corresponde a una función objetivo no deseada, como lo es la máxima producción de monoaromáticos, siendo este tipo de arreglo el que es usado actualmente en los procesos de hidrotratamiento. Resultado que también se evidencia en los datos experimentales utilizados para el desarrollo de este trabajo, ya que a la salida del reactor se observa el incremento de la cantidad de monoaromáticos comparado con la alimentación del mismo.

En cada caso estudiado, se generó una superestructura de reactor diferente en función de la distribución del tipo de catalizador a usar. En el diseño obtenido se consideró el valor esperado de los dos posibles escenarios seleccionados, en los cuales pudiera operar el reactor, tal como lo es el flujo de alimentación del gasóleo.

Para este estudio se trabajó tanto para casos isotérmicos como adiabáticos. El sistema responde mejor para el caso adiabático, por lo que es importante resaltar que al diseñar pequeños cambios de temperatura controlados en el sistema, favorece las diferentes reacciones químicas.

La metodología empleada de programación matemática estocástica no lineal entera mixta, presenta resultados de síntesis de redes de reactores de hidrotratamiento de gasóleo más robustos con respecto al modelo determinista.

9. CONCLUSIONES

*“Una causa muy pequeña, que se nos escapa,
determina un efecto considerable que no
podemos ignorar; decimos entonces que
este efecto es debido al azar.”*

Poincaré, H.

La contribución principal de este trabajo ha sido el de proponer una metodología para el diseño de configuraciones de reactores nuevos en el proceso de hidrotratamiento de destilados medios, donde se plantea la colocación en un único reactor diferentes tipos de catalizadores. La metodología propuesta permite obtener la mejor distribución de dos tipos de lechos catalíticos, más utilizados en el reactor de hidrotratamiento de destilados medios, tal que estudie la existencia o no y la selección de un tipo de catalizador, y genere como resultado la mejor combinación de catalizadores en el reactor y el tamaño del equipo, minimizando el coste total anual. En este capítulo se presentan las conclusiones de los resultados más relevantes, se destacan las principales contribuciones de la tesis y se proponen las posibles extensiones futuras del trabajo realizado.

9.1. Conclusiones de la tesis

El desarrollo de nuevos procesos o mejoras en los procesos existentes, implica una serie de etapas, en las cuales una de ellas, el diseño de procesos conceptual, es realizado a través de la implementación de métodos que facilitan la toma de decisión del mejor proceso propuesto.

En el presente trabajo se expuso una metodología para ser aplicada en el diseño del proceso conceptual, específicamente en el diseño de reactores trifásicos de lecho fijo, a través del uso de la optimización de una superestructura de redes de reactores.

El proceso seleccionado para representar este estudio, fue el reactor de trifásico de lecho fijo, del proceso de hidrotratamiento de destilados medios. Este proceso fue seleccionado, debido a las

exigencias de las agencias de protección ambiental a las refinerías de petróleo de reducir el contenido de sulfurados y aromáticos en el combustible usado para transporte, el gasóleo. Esto ha traído como consecuencia el planteamiento de nuevos esquemas de tratamiento del combustible, entre los cuales se encuentra el planteamiento de nuevas configuraciones de reactores.

En los capítulos dos, tres y cuatro del presente trabajo se mostraron los conceptos básicos requeridos a ser utilizados para el desarrollo de una configuración óptima de distribución de catalizadores para reactores de hidrotratamiento en destilados medios, desde dos puntos de vista diferentes. En el capítulo dos, desde el punto de vista determinista y en el capítulo tres, desde el punto de vista estocástico. En el capítulo cuatro se planteó una metodología a seguir para la resolución de ambos enfoques

En el capítulo dos se presentaron los conceptos básicos que utilizaron en el desarrollo de la configuración óptima de distribución de catalizadores para reactores de hidrotratamiento de destilados medios desde un enfoque determinista, tanto para la simulación como para la optimización del mismo. Una de la tendencia encontrada en la literatura para nuevas configuraciones de reactores para la hidrodeshulfuración de destilados medios, es colocar en un único reactor diferentes tipos de catalizadores el cual puede ser operado en flujo co-corriente descendente. También se mostró el basamento de la programación matemática a través del planteamiento determinista, siendo una de las estrategias más utilizadas la representación de árbol, mediante la cual se puede descomponer la solución del problema analizando una secuencia de nodos. En este caso particular, cada nodo en el árbol tendrá variables de diseño y a su vez puede incluir los costes de la unidad del proceso, dependiendo de la función objetivo propuesta en el problema.

En el capítulo tres se presentaron los conceptos básicos para el desarrollo de la programación matemática desde el punto de vista estocástico. Se resalta la aplicación del método del árbol de opciones de decisión equivalente para resolver este tipo de problemas. También se distingue el planteamiento general de resolución aquí y ahora, siendo uno de los más interesante a aplicar en los problemas de síntesis de procesos ya que permite

considerar las variables de diseño (parámetros conocidos, determinista) y variables de operación, lo cual serían situaciones futuras al diseño del equipo o del proceso, (suceso estocástico o bajo incertidumbre); lo que permite aplicar una acción preventiva en esta etapa del diseño, al considerar diferentes escenarios de condiciones de operación.

El objetivo de hacer esta distinción entre estos dos métodos es para que se observe la diferencia entre considerar las variables de operación fijas para obtener una propuesta conceptual de diseño, el cual es el del enfoque determinista, y considerar las variables de operación variables para obtener una propuesta conceptual del diseño, el cual es el del enfoque estocástico.

En el capítulo cuatro se planteó una metodología a seguir para la resolución de ambos enfoques. La metodología se basó en las siguientes etapas básicas: el prediseño, obtención de los datos, modelado para la simulación determinista, modelado para la optimización, establecimiento de los escenarios, modelado para la optimización determinista, modelado para la optimización estocástica y aplicación de los resultados al diseño del problema en estudio. En la etapa de prediseño se acotó, que la superestructura considerada en este trabajo se basó en el modelo propuesto por Kokossis y Floudas (1990), el cual considera modelos de reactores de mezcla completa ideales y que colocado como N reactores en series de igual volumen, se aproximan al comportamiento de un reactor de flujo pistón. Según Floudas (1995), usualmente se usa de 5 a 10 reactores de mezcla completa en serie de igual volumen, para una aproximación a un reactor de flujo pistón. La principal ventaja de este tipo de representación es que resulta un modelo matemático que tiene solamente restricciones algebraicas. Sin embargo, se requiere introducir variables binarias que muestren la existencia o no de las unidades de reactores de mezcla completa, colocados en serie, tal que se aproximen al comportamiento de un reactor de flujo pistón. Como resultado, el modelo matemático tendrá tanto variables continuas como variables enteras.

En el capítulo cinco, se discutió sobre las características del sistema reactivo seleccionado. Este estudio arrojó como resultado, que se debía proponer un modelo matemático detallado del reactor trifásico de lecho fijo de flujo en equicorriente isotérmico y adiabático, de

transporte de multicomponentes de reacciones múltiples en serie - paralelo en la fase líquida y en la fase gaseosa para el proceso de hidrotratamiento de destilados medios, mojado parcial del catalizador y el factor de efectividad global que incluye los efectos de transferencia de masa sólido – fluido y la resistencia a la difusión en los poros del catalizador.

En el capítulo seis se desarrolló el modelo matemático detallado del reactor de hidrotratamiento de destilados medios, el cual se representó a través de un modelo pseudohomogéneo, que es la característica de los modelos que incorporan el factor de efectividad global. El sistema reactivo estudiado fue la reacción de eliminación del sulfurados en compuestos aromáticos y las reacciones de hidrogenación de los compuestos diaromáticos y monoaromáticos a naftenos. Se realizó una simulación isotérmica y adiabática a nivel de planta piloto y una a nivel de planta comercial. Los datos utilizados pertenecen a un experimento a nivel de planta piloto y fueron escalados a nivel de planta comercial. La simulación a nivel de planta piloto se realizó considerando el uso de inertes no porosos, para así lograr un comportamiento similar al de la planta comercial, con respecto a mojado pobre, efecto de pared, retro mezclado de líquido, efectos de transferencia de masa y efectos de la temperatura. En esta etapa se determinaron la composición de la corriente de salida y las velocidades de operación del reactor. Asumiendo que se mantiene la velocidad espacial igual para cada nivel, se realizó el escalamiento a nivel comercial, lo que permitió obtener las nuevas velocidades de operación del reactor. Los datos obtenidos en la simulación en escala de planta comercial, fueron utilizados como datos de entrada a los modelos de optimización determinista y la optimización estocástica.

En el capítulo siete y el capítulo ocho se desarrolló la optimización determinista y estocástica del reactor, respectivamente, donde se propuso una metodología para desarrollar optimización no lineal en el reactor de hidrotratamiento de gasóleo con el objetivo de proponer el diseño óptimo para la síntesis de un reactor de hidrotratamiento de gasóleo indicando la distribución del tipo de catalizador, longitud y diámetro del lecho catalítico y conversión de los reactivos, mediante el uso de la química básica a través de propuesta de las reacciones que ocurren en el sistema en función del tipo de catalizador. Se trabajaron dos casos de operación para

obtener el diseño conceptual del reactor en cada uno de los casos y poder establecer así las tendencias de los resultados obtenidos. La condición de operación que se varió fue el flujo de alimentación del gasóleo. En el caso determinista, el flujo de alimentación seleccionado es único, y para el caso estocástico es la esperanza matemática de los flujos de alimentación de gasóleos seleccionados.

Si se comparan los resultados del modelo determinista, correspondiente al capítulo 7, con los resultados del modelo estocástico, correspondiente al capítulo 8, se observa que los resultados del modelo estocástico son más robustos que los del modelo determinista. En el caso del modelo estocástico se pueden observar las tendencias de las opciones de configuración de distribución de uno o dos tipos de catalizadores en el lecho catalítico del reactor desde dos criterios: uno de calidad y el otro de operación. El primero es la conversión de aromáticos sulfurados y la segunda es el consumo de hidrógeno. Este último permite proyectar las tendencias de los costes de operación con respecto al consumo de hidrógeno. En el caso del modelo determinista sólo se pudo establecer un único criterio para observar las tendencias, el cual fue el criterio de calidad del gasóleo, medido en conversión del aromático azufrado.

En ambos modelos los resultados de las tendencias con respecto al criterio de calidad fue mismo, se obtiene mejor conversión cuando el resultado factible es la opción de trabajar con un reactor con una combinación de dos tipos de catalizadores.

9.2. Contribuciones de la tesis

Las aportaciones originales de la tesis ha sido dividida en tres aspectos:

- Se planteó una metodología para la obtención de los valores de los parámetros cinéticos, donde se utilizó el método de algoritmo metaheurístico de optimización *Simulated Annealing*, lo que permitió obtener nuevos valores de estos parámetros para el sistema reactivo en estudio.

- Se desarrolló un modelo matemático de reactor trifásico de lecho fijo para hidrogenación de gasóleo, siendo el caso estudio el sistema de reacciones complejas series paralelas que ocurren en el sistema para dos catalizadores más usados en estos reactores, el catalizador Cobalto – Molibdeno y el catalizador Niquel – Molibdeno. El modelo matemático desarrollado es un modelo pseudo homogéneo, que incorpora reacciones en la base líquida y en la fase gaseosa, los efectos de transferencia de masa gas – líquido, el mojado parcial externo y el factor de efectividad global que incluye los efectos de transferencia de masa sólido – fluido y la resistencia a la difusión en los poros del catalizador.
- Se propuso una metodología para el diseño de un reactor de hidrotratamiento de destilados medios, teniendo en cuenta la incertidumbre existente, mediante el modelado y resolución matemática, utilizando la programación matemática estocástica no lineal entera mixta, tal que permita obtener la mejor distribución de dos tipos de lechos catalíticos en un reactor de hidrotratamiento de gasóleo, tal que, estudie la existencia o no y la selección de un tipo de catalizador, para que genere como resultado la mejor combinación de catalizadores en el reactor y el tamaño del equipo, minimizando el coste total anual de operación y su inversión.

La metodología general generada consta de las siguientes etapas:

- ⇒ Elaboración de un modelo de simulación
- ⇒ Simplificación de alguna de las no linealidades.
- ⇒ Elaboración de un segundo modelo de simulación con las simplificaciones obtenidas o asumidas en el punto anterior. La finalidad de este modelo es comprobar que las desviaciones originadas por las simplificaciones son aceptables.
- ⇒ Obtención del modelo determinista

- ⇒ Análisis de los resultados determinista
- ⇒ Determinación de los escenarios
- ⇒ Obtención del modelo estocástico

9.3. Futuras líneas de investigación

Las principales líneas de investigación para la continuación del trabajo realizado se divide en:

- Mejoras en la predicción de los parámetros cinéticos para sistemas reactivos complejos.
- Mejora en los modelos de simulación rigurosa del proceso
- Mejora en la metodología para resolver problemas de optimización estocástica no lineal entera mixta aplicada a la síntesis de reactores y/o procesos.

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Achenie L., y Biegler L., (1986), "Algorithmic synthesis of chemical reactor networks using mathematical programming". Ind. Eng. Chem. Fund., 25, 621-627.

Achenie L., y Biegler L., (1988), "Developing targets for the performance index of a chemical reactor network". Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1811 – 1821.

Al-Dahhan M., Dudukovic M. (1995). "Catalyst wetting efficiency in trickle – bed reactors at high pressure". Chem. Eng. Sci.. 50, 15, 2377.

Al-Dahhan M., Wu Y., Khadilkar M., Dudukovic M., (1997). "Effect of Catalyst Wetting on the Performance of Trickle-Bed Reactors". Proceedings of Second Joint U. S. /China Chemical Engineering Conference, Beijing, China, May 19-22.

Ancheyta J., Aguilar E., Salazar D., Betancourt G., Leiva M. (1999), "Hydrotreating of straight run gas oil-light cycle oil blends". Applied Catalysis A: General. 180, 195 – 205.

Ancheyta J. y Marroquín G. (2001). "Catalytic hydrotreating of middle distillates blends in a fixed-bed pilot reactor". Applied Catalysis A: General 207, 407 – 420.

Ancheyta J. y Marroquín G., Ramírez A., Farfán E., (2001). "Effect of crude oil properties on the hydrodesulfurization of middle distillates over NiMo and CoMo catalysts". Energy & Fuel, 15, 1213 – 1219.

Ancheyta J. y Rodríguez M. (2004). "Modeling of hydrodesulfurization (HDS). Hydrodenitrogenation (HDN) and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater". Energy & Fuel, 18, 789 – 794.

Babich I. y Moulijn J., (2003). "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". Fuel. 82, 607 – 631.

Balakrishna S., y Biegler L., (1992), "A constructive targeting approach for the síntesis of isothermal reactor networks". Ind. Eng. Chem. Res., 31, 300 – 312.

Balas E., Ceria S. y Cornuejols G. (1993) "A Lift-and-Project Cutting Plane Algorithm for Mixed 0-1 Programs". Mathematical Programming, 58, 295 - 324.

Banga J., Moles C., Alonso A. (2001), "Global optimization of dynamic processes: methods, implementation and applications", 1ª Reunión de Usuarios de EcosimPro, UNED, Madrid, 3-4 Mayo 2001.

Barton P., Lee K. (2003), "Design of Process Operations Using Hybrid Dynamic Optimization". Foundation and Computer Aided Process Design. AIChE Symposium. http://www.cheme.cmu.edu/focapo/conference_prog.htm.

Barttelfd M., (2003). "Síntesis y optimización de sistemas de destilación complejos". Tesis de doctorado. Universidad Nacional del Litoral. Argentina.

Bazaraa M., Sherali H., y Shetty C., (1994) "Nonlinear Programming". John Wiley.

Biardi G. y Baldi G. (1999), "Three – phase catalytic reactors", Catalysis Today, 52, 223 - 234.

Biegler L., Grossmann I., Westerberg A., (1997), "Systematic methods of chemical process desing". Prentice Hall International Series.

Biegler L., Alkaya D., Anselmo K. (2000), "Multi – solver Modeling for process simulation and optimization". Foundation and Computer Aided Process Design. AIChE Symposium. Serie 323, 125 - 137.

Biegler L. y Grossmann I. (2002a), "Retrospective on Optimization". 25th Year Issue on Computers and Chemical Engineering.

Biegler L. y Grossmann I. (2002b), "Part II: Future Perspective on Optimization". 25th Year Issue on Computers and Chemical Engineering.

Biegler L., Jiang L., Fox G. (2003), "Simulation and optimization of pressure – swing adsorption systems for air separation". AIChE J., 50, 2904 - 2917.

Biegler L. y Rooney W., (2003). "Optimal process design with model parameter uncertainty and process variability". AIChE J., 49, 438 – 449.

Birge J., Louveaux F., (1997). "Introduction to Stochastic Programming". Springer series in operations research and financial engineering.

Borchers B., y Mitchell J., (1994). "An improved branch and bound algorithm for mixed integer nonlinear programming". Computers and Operations Research, 21, 359 – 367.

Buch T., (2005), "Sistemas tecnológicos. Contribuciones a una teoría general de la artificialidad". AIQUE Grupo Editor S.A.

Caballero J., y Grossman I. (2007), "Una revisión del estado del arte en optimización". Revista Iberoamericana de automática e informática industrial. 4, 5 – 23. <http://riai.isa.upv.es>.

Chaudhari R., Jaganathan R., Rajashekhar M. (1993). "Performance of a trickle – bed reactor for hydrogenation of 2,4 dinitrotoluene: effect of mass transfer y partial wetting". AIChE 1993 Annual Meeting. St. Louis, MO, November 7 – 12.

Chvatal V. (1983) "Linear programming". (Series of Books in the Mathematical Sciences). Freeman.

Chitra S., y Govind R., (1981). "Yield optimization for complex reactor systems". Chem.Eng. Sci., 36, 1219 – 1222.

Chitra S., y Govind R., (1985). "Synthesis of optimal reactor structures for homogeneous reactions". AIChE J., 31, 177 – 184.

Chowdhury R., Pedernera E., Reimert R. (2002). "Trickle – bed reactor model for desulfurization y dearomatization of diesel". AIChE J., 48, 126 - 135.

Ciric A., y Floudas C., (1991). "Heat exchanger network synthesis without decomposition", Computers chem. Engng, 15, 385 - 396.

Colombo A., Baldi G., Sicardi S. (1976). "Solid – liquid contacting effectiveness in trickle bed reactors". Chem. Eng. Sci., 31, 1101 - 1108.

Colombo M., Gondzio J., Grothey A., (2006). "A warm start approach for large scale stochastic linear programs". Technical Report MS-06-004, School of Mathematics, The University of Edinburgh.
http://www.optimization-online.org/DB_HTML/2006/08/1457.html

Dassori C., y Lopez R., (2001). "Mathematical Modeling of a VGO Hydrotreating Reactor. SPE69499. Papers presented at SPE meetings are subject to publication review by Editorial Committees of the Society of Petroleum Engineers. 25-28 March 2001, Buenos Aires, Argentina.

Dudukovic M., Larachi F., Mills P. (1999), "Multiphase reactors – revisited". Chem. Eng. Sci., 54, 1975 - 1995.

Dudukovic M., Larachi F., Mills P. (2002). "Multiphase catalytic reactors: A perspective on current knowledge y future trends". Catalysis reviews, 44, 123 - 246.

Duran M. y Grossmann I. (1986). "An outer approximation algorithm for a class of mixed integer non linear programs". Mathematical Programming, 36, 307 – 339.

Escudero L., Lario F., Rodriguez A., García J., (2000). "Análisis y definición de escenarios en programación estocástica para la gestión de la cadena de suministros en el sector del automóvil". Proyecto Schumann.
<http://personales.upv.es/arodrigu/IDI/Escenarios.pdf>

Fletcher R. y Leyffer S. (1994). "Solving mixed integer nonlinear programs by outer approximation". Mathematical Programming, 66, 327 – 349.

Floudas C., (1995), "Nonlinear and Mixed-Integer Optimization. Fundamentals and applications". Oxford University Press.

Floudas C. (1999), "Recent advances in Global Optimization for process síntesis, design and control: enclosure of all solutions". Princeton University.
<http://titan.princeton.edu/publications.htm#PUBS>.

Fogler S. (1992), "Elements of chemical reaction engineering". Prentice Hall.

Fraginière E., y Gondzio J., (2005) "Stochastic programming from modeling languages". Applications of stochastic programming, (Ed Wallace S. y Ziemba W.), MPS-SIAM Book series on optimization, 95 - 115.

Froment G. y Bischoff K. (1990). "Chemical Reactor Analysis y Design". Second Edition. John Wiley y Sons.

Fromant G., Depauw G., Vanrysselberghe V., (1994). "Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions". Ind. Eng. Chem. Res. 33, 2975 – 2988.

GAMS, (1998), Manual del Usuario.

Gianetto A. y Specchia V. (1992). "Trickle – bed reactors: state of art y perspectives". Chem. Eng. Sci., 47, 3197 - 3213.

Girgis M. y Gates B.; (1.991) "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressures Catalytic Hydroprocessing" Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2021-2040.

Goto S. y Smith J. (1975). "Trickle – bed reactors performance. Part I: Holdup and mass transfer effect". AIChE J., 21, 706 - 713.

Goto S., Lakota A., Levec J., (1981). "Effectiveness factor of nth order kinetics in trickle – bed reactors". Chem. Eng. Sci., 36, 157 - 162.

Grossmann I.E., (1996). "Mixed-Integer Optimization Techniques for Algorithmic Process Synthesis", *Advances in Chemical Engineering*, 23, 171 - 246.

Grossmann I., Caballero J., Yeomans H. (2000), "Advances in mathematical programming for the synthesis of process systems". *Latin American Applied Research*. 30, 263 - 284.

Hanika J., Vosecky V., Ruzicka V. (1981). "Dynamic behaviour of the laboratory trickle – bed reactors". *Chemical Engineering Journal*, 21, 108.

Harmsen G., (2004). "Industrial best practices of conceptual process design". *Chem. Eng. and Processing*, 43, 677 – 681.

Hernandez I., (2002). "Modelaje y simulación de reactores trickle bed utilizados en la hidrodeshidrosulfurización de diesel y vgo". Trabajo de Grado Presentado a la Universidad Central de Venezuela para optar el Título de Especialista en Ingeniería de Procesos.

Herskowitz M., Carbonell R., Smith J. (1979). "Effectiveness factor y mass transfer in trickle – bed reactors". *AIChE J.*, 25, 272 - 283.

Herskowitz M. y Smith J. (1983). "Trickle – bed reactors: A review". *AIChE J.*, 29, 1 - 18.

Higler J., y Sen S., (1996). "Stochastic Decomposition: A Statistical Method for Large Scale Stochastic Linear Programming (Nonconvex Optimization and Its Applications)". Kluwer Academic Publishers.

Himmelblau D., Edgar T., Lasdon L., (2001). "Optimization of chemical processes". McGraw-Hill International Edition.

<http://www.epa.gov/otaq/regs/hd2007/frm/f00057.pdf>

Ishigaki S., y Goto S., (1999). "Vapor-phase kinetics and its contribution to global three-phase reaction rate in hydrogenation of 1-methylnaphthalene". *Catalysis Today*, 48, 31 – 40.

Jae Hyung K. Ma X., Song C., (2005), "Kinetics of two pathways for 4,6 – Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo,

CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalyst". Energy and Fuel. Vol 19, 353 – 364.

Khadilkar M., Wu Y., Al-Dahhan M., Dudukovic M., Colakyan M. (1996). "Comparison of trickle-bed y upflow reactor performance at high pressure: Model predictions y experimental observations". Chem. Eng. Sci.. 51, 2139 - 2148.

Khadilkar M., Mills P., y Dudukovic M. (1999). "Trickle-bed reactors models for systems with a volatile liquid phase". Chem. Eng. Sci.. 54, 2421 - 2431.

Knudsen K., Cooper B., Topsøe H., (1999), "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel". Applied Catalysis A. General 189. 205 – 215.

Kocis G., y Grossmann I., (1987) "Relaxation strategy for the structural optimization of process flow sheets". Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1869 – 1879.

Korsten H. y Hoffman U. (1996). "Three – phase reactor model for hydrotreating in pilot Trickle – bed reactors". AIChE J., 42, 1350 - 1360.

Kokossis A. y Floudas C., (1990), "Optimization of complex reactor networks I. Isothermal operation". Chem. Eng. Sci. Vol 45, 595 – 614.

Kokossis A. y Floudas C., (1991). "Optimal synthesis of isothermal reactor-separator-recycle systems". Chem. Eng. Sci. 46, 1361 – 1383.

Kokossis A. y Floudas C., (1994). "Optimization of complex reactor networks II. Nonisothermal operation". Chem. Eng. Sci. 49, 1037 – 1051.

Latifi M., Naderifar A., Midoux N. (1997). "Experimental investigation of the liquid/solid mass transfer at the wall of a trickle-bed reactor-- influence of Schmidt number". Chem. Eng. Sci. 52, 4005 – 4011.

Linke P. y Kokossis A., (2003). "On the robust application of stochastic optimization technology for the synthesis of reaction/separation systems". Computers Chem. Eng. 27, 733 – 758.

Lustig J., Marsten R., Shanno D., (1994). "Interior point methods for linear programming: computational state of the art". ORSA Journal on Computing. 6, 1 – 14.

Marcoulaki E., y Kokossis A., (1996) "Stochastic optimization of complex reaction systems". Computers Chem. Eng. 20, S231 – S236.

Marroquín G., Ancheyta J., Ramírez A., Farfán E., "Effect of crude oil properties on the hydrodesulfurization and middle over NiMo and CoMo catalysts". Energy and Fuel, 15, 1213 – 1219.

Mehta V., y Kokossis A. (1997). "Development of novel multtphase reactors using a systematic design framework". Computers Chem. Eng. 21, S325 – S330.

Mills P., y Dudukovic M. (1980). "Analysis of catalytic effectiveness in trickle – bed reactors processing volatile or non volatile reactants". Chem. Eng. Sci., 35, 2267 – 2279.

Mills P., y Dudukovic M. (1981). "Evaluation of liquid – solid contacting in trickle-bed reactors by tracer methods". AIChE J., 27, 6, 893 – 904.

Molga E. y Westerterp K. (1992). "Kinetics of the hydrogenation of 2,4 dinitrotoluene over a palladium on alumina catalyst". Chem. Eng. Sci., 47, 1733 - 1749.

Montagna J., (1999) "Optimización de Procesos por Computadora". Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, (Ed Nicolás Scenna), Editorial Universidad Tecnológica Nacional, 497 – 532.

Murtagh B., y Saunders M., (1982). "A projected langrangian algorithm and its implementation for sparce nonlinear constraints". Mathematical Programming study. 16, 84 – 117.

Nemhauser G., y Wolsey L., (1999). "Integer and combinatorial optimization". Wiley-Interscience.

Ng K. y Chu C. (1987). "Trickle-bed reactors". Chem. Eng. Prog., 83, 55 – 63.

Pantelides C. (2003), "Overview of FOCAPO session on Optimization–Modeling & Technique". Fundation and Computer Aided Process Design. AIChE Symposium.
http://www.cheme.cmu.edu/focapo/conference_prog.htm.

Perry R. y Chilton C. (1986). "Chemical Engineer's Handbook". Mc Graw-Hill Book Company. New York.

Pibouleau L., Floquet P., Domenech S. (1988). "Optimal synthesis of reactor-separator systems by nonlinear programming method". AIChE J., 34, 163 – 166.

Pistikopoulos E., Ierapetritou M., Acevedo J., (1996). "An optimization approach for process engineering problems under uncertainty", Computers Chem. Eng., 20, Pages: 703 – 709.

Pistikopoulos E., Ismail S., Papalexandri K., (1999). "Synthesis of reactive and combined reactor separation systems utilizing a mass heat exchange transfer module". Chem. Eng. Sci., 54, 2721 – 2729.

Pistikopoulos E., Bernardo F., Saraiva P. (2001). "Quality costs and robustness criteria chemical process design optimization". Computers Chem. Eng., 25, 27 – 40.

Pistikopoulos E., Bansal V., Sakizlis V., Ross R., Perkins J. (2003). "New algorithms for mixed-integer dynamic optimization". Computers Chem. Eng., 27, 647 – 668.

Pistikopoulos E., Kosmidis V., Perkins J. (2005). "A mixed integer optimization formulation for the well scheduling problem on petroleum fields". Computers Chem. Eng., 29, 1523-1541.

Pistikopoulos E., Hugo A., Rutter P., Amorelli A., Zoia G., (2005) "Hydrogen infrastructure strategic planning using multi-objective

optimization" International Journal of Hydrogen Energy, 30, 1523 – 1534.

Porter K. (1968). "Liquid flow in packed columns part I: the rivulet model", Trans. Inst. Chem. Engrs., 46, 69 - 73.

Porter K., Barnett V., Templeman J, (1968) "Liquid distribution flow in packed columns: the spread of liquid over random packing", Trans. Inst. Chem. Eng. 46, 74 - 85.

Prékopa A., (1995). "Stochastic Programming. Mathematics and its applications". Kluwer Academic Publishers.

Rajashekharam M., Jaganathan R., Chaudhari R. (1998). "A trickle – bed reactor model for hydrogenation of 2,4 dinitrotoluene: experimental verification". Chem. Eng. Sci., 53, 787 - 805.

Ramachadran P. y Smith J. (1979). "Effectiveness factors in trickle – bed reactors". AIChE J., 25, 538 - 542.

Ramachadran y Chaudhari (1980). "Predicting performance of three – phase catalytic reactors". Chemical Engineering, 1, 74.

Ramos A. y Cerisola S., (2005). "Optimización estocástica". http://www.doi.icaei.upcomillas.es/intro_simio.htm

Reid R. y Sherwood T. (1968). "The properties of gases and liquids, their estimation and correlation". Mc Graw-Hill Book Company. New York.

Sahinidis N., y Ahmed S., (1998) "Robust Process Planning under Uncertainty" Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1883-1892.

Saroha A. y Nigam K. (1996). "Trickle – bed reactors". Reviews in Chemical Engineering, 12, 207 - 307.

Satterfield C. (1975). "Trickle – bed reactors". AIChE J., 21, 209 - 228.

Schittkowski K., (1982). "Nonlinear programming methods with linear least squares subproblems, in: Evaluating Mathematical

Programming Techniques”, Lecture Notes in Economics and Mathematical Systems. 199, 200-213.

Seider W., Seader J., Lewin D., (2004). “Product and process design principles. Synthesis, analysis and evaluation”. John Wiley & Sons.

Sie S. T. (1999), “Reaction order and Role of hydrogen sulfide in deep hydrodesulfurization of gas oil: consequences for industrial reactor configuration”. Fuel Processing Technology. 61. 149 – 171.

Simsci (1997). “PROII User’s Guide”. Version 5,0. Simulation Sciences INC., 601 Valencia Avenue, Brea, CA 92832-6346, USA.

Smith E., y Pantelides C. (1995), “Design of reactions/separation networks using detailed models”. Computers Chem. Eng. 19, S83 – S88.

Song C. y Ma X., (2003), “New design to ultra – clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization”. Applied Catalysis B. Vol. 41, 207 – 238.

Song C., Ma X., Kim J., Lee Y., Oyama T., (2005). “Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide and nickel phosphide catalysts”. Energy & Fuel. 19, 353 – 364.

Stubbs R., y Mehrotra S., (1999). “A Branch and cut method for 0-1 mixed convex programming”. Mathematical Programming, 86, 515 – 532.

Türkay M., y Grossmann I., (1996). “A logic based outer-approximation algorithm for MINLP optimization of process flowsheets”. Computers Chem. Eng. 20, 959 – 978.

Westerberg A., Cheng I., Subrahmnian A., (2003). “Design and planning under uncertainty: issues on problem formulation and solution”. Computers Chem. Eng. 27, 781 – 801.

Westerterp K., Janssen H., Kruithof A., Steghuis G. (1990), “Kinetics of the catalytic hydrogenation of 2,4 dinitrotoluene. 1. Experiments,

reaction scheme y catalyst activity". Ind. Eng. Chem. Res. 29, 754 - 766.

Wolsey L., (1998). "Integer Programming". Wiley-Interscience.

Wu Y., Khadilkar M., Al-Dahhan M., Dudukovic M., Laurent A. (1997). "High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review". Ind. Eng. Chem. Res. 36, 3292.

Yee T., y Grossmann I., (1990). "Simultaneous optimization models for heat integration, II: heat exchanger network synthesis". Computers Chem. Eng. 14, 1165 - 1184.

Zheng Lu P., Smith J., Herskowitz M., (1984). "Gas-particle mass transfer in trickle beds". AIChE J., 30, 500 – 502.